

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

10/532261

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
21 mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/041882 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

C08F 220/32

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/IB2003/005063

(22) Date de dépôt international :

6 novembre 2003 (06.11.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/14001 8 novembre 2002 (08.11.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : OMYA  
AG [CH/CH]; Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GANE,  
Patrick, A., C. [GB/CH]; Studenweg 8, CH-4852  
Rothrist (CH). BURI, Matthias [CH/CH]; Mätteliweg  
20, CH-4852 Rothrist (CH). KARTH, Beat [CH/CH];  
Erlenweg 16, CH-3363 Oberoenz (CH).

(74) Mandataire : RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel  
Richebourg, 69 rue Saint Simon, Le Clos du Golf, F-42000  
Saint Etienne (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii)) pour la désignation suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US  
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: AQUEOUS SUSPENSIONS OF GROUND MINERAL MATERIALS, WITH LOW ION LOAD AND THEIR USES

(54) Titre : SUSPENSIONS AQUEUSES DE MATIERES MINERALES BROYEES, FAIBLEMENT CHARGÉES IONIQUE-  
MENT ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention concerns the use of a water-soluble copolymer with low ion content as agent for assisting grinding  
of mineral materials in aqueous suspension allowing to obtain aqueous suspensions of refined mineral materials, having dry matter  
concentration which may be high, low and time-stable Brookfield™ viscosity, exhibiting a pigment surface whereof the ion load,  
measured by ion titration, is low. The invention also concerns the resulting aqueous suspensions of mineral materials and their uses  
in paper, paint and plastic materials.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme agent d'aide au broyage  
de matières minérales en suspension aqueuse permettant d'obtenir des suspensions aqueuses de matières minérales affinées, de  
concentration en matière sèche pouvant être élevée, de viscosité Brookfield™ faible et stable dans le temps, ayant la propriété de  
présenter une surface pigmentaire dont la charge ionique, déterminée par titration ionique, est faible. L'invention concerne les sus-  
pensions aqueuses de matières minérales obtenues et leurs utilisations dans les domaines du papier, de la peinture et des matières  
plastiques.

WO 2004/041882 A1

SUSPENSIONS AQUEUSES DE MATIERES MINERALES BROYEES,  
FAIBLEMENT CHARGEES IONIQUEMENT ET LEURS UTILISATIONS.

5 La présente invention concerne le secteur technique des suspensions de matières minérales et leurs applications dans les domaines du papier, de la peinture et des matières plastiques et plus particulièrement leurs applications papetières dans le but d'améliorer soit le procédé de fabrication de la feuille de papier, soit le procédé de traitement de la feuille, soit les propriétés de la feuille.

10

L'invention concerne en premier lieu les suspensions aqueuses ou « slurries » de matières minérales affinées, de concentration en matière sèche pouvant être élevée, faiblement chargées ioniquement et de viscosité Brookfield™ faible et stable dans le temps, c'est-à-dire concerne les suspensions aqueuses de matières minérales affinées,  
15 de concentration en matière sèche pouvant être élevée, de viscosité Brookfield™ faible et stable dans le temps et ayant une surface pigmentaire dont la charge ionique, déterminée par titration ionique, est faible.

20

Ces suspensions aqueuses sont destinées à des applications pigmentaires dans le domaine du papier, de la peinture et des matières plastiques et sont destinées plus particulièrement à des applications papetières telles que le couchage du papier et/ou le traitement de surface du papier ou bien encore telle que la charge de masse lors de la fabrication des feuilles de papier, carton ou analogue.

25

Cette utilisation en charge de masse peut être directe comme composition de charge de masse lors de la fabrication des feuilles de papier, carton ou analogue ou peut être indirecte comme composition de recyclage de cassés de couchés lorsque des compositions de recyclage de cassés de couchés sont mis en œuvre lors de la fabrication des feuilles de papier, carton ou analogue.

30

L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme agent d'aide au broyage de matières minérales en suspension

aqueuse permettant d'obtenir les suspensions aqueuses ou « slurries » de ces dites matières affinées, de concentration en matière sèche pouvant être élevée, de viscosité Brookfield™ faible et stable dans le temps ayant la propriété de présenter une surface pigmentaire dont la charge ionique, déterminée par titration ionique, est faible.

5

L'invention concerne également l'utilisation de ce même copolymère comme agent dispersant du gâteau de filtration obtenu dans une étape intermédiaire de la fabrication de suspensions matières minérales affinées, de concentration en matière sèche pouvant être élevée, de viscosité Brookfield™ faible et stable dans le temps et  
10 ayant une surface pigmentaire dont la charge ionique, déterminée par titration ionique, est faible, cette étape intermédiaire ayant lieu après le broyage et avant la reconcentration thermique.

L'invention concerne également ledit agent d'aide au broyage permettant l'obtention  
15 de suspensions aqueuses de ces dites matières minérales affinées, de concentration en matière sèche pouvant être élevée, de viscosité Brookfield™ faible et stable dans le temps et ayant une surface pigmentaire dont la charge ionique, déterminée par titration ionique, est faible.

20 La présente invention concerne en outre le procédé de broyage mettant en œuvre ledit agent d'aide au broyage.

De plus, l'invention concerne l'utilisation de ces suspensions aqueuses de matières minérales avant ou après séchage ou re-dispersion après séchage dans le domaine du  
25 papier, de la peinture et après séchage dans le domaine des matières plastiques et plus particulièrement dans le domaine du papier pour des applications papetières telles que notamment le couchage du papier et/ou le traitement de surface du papier ou bien encore telle que la charge de masse, que celle ci mette en œuvre une composition directe de charge de masse ou une composition de recyclage de cassés  
30 de couchés.

Elle concerne également l'utilisation de ces suspensions aqueuses de matières minérales dans un procédé de séchage après broyage.

Elle concerne enfin les papiers, cartons ou analogues fabriqués et/ou couchés selon l'invention.

- 5 Dans le procédé de fabrication d'une feuille de papier, carton ou analogue, l'homme de l'art remplace de plus en plus usuellement une partie des fibres de cellulose onéreuses par des matières minérales meilleur marché afin de réduire le coût du papier tout en améliorant ses propriétés.
- 10 Ces matières minérales bien connues de l'homme du métier sont par exemple le carbonate de calcium et diverses charges analogues comme la dolomie, le gypse, l'hydroxyde de calcium, le blanc satin, le dioxyde de titane ou encore les charges mixtes à base de carbonates de divers métaux comme notamment le calcium associé au magnésium et analogues, diverses matières comme le talc ou analogues, et les
- 15 mélanges de ces charges entre elles, comme par exemple les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges carbonate de calcium naturel avec l'hydroxyde d'aluminium, le mica ou encore avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane.
- 20 Depuis longtemps déjà, il est bien connu d'utiliser comme agent d'aide au broyage des polymères hydrosolubles à base d'acide polyacrylique ou de ses dérivés (FR 2 488 814, FR 2 603 042, EP 0 100 947, EP 0 100 948, EP 0 129 329, EP 0 542 643, EP 0 542 644) pour fournir des suspensions minérales aqueuses répondant aux
- 25 critères de finesse et de viscosité précités, mais ces agents d'aide au broyage sont des polymères et/ou copolymères de type anionique qui présentent l'inconvénient de nécessiter l'ajout de composés cationiques pendant le processus de fabrication de la feuille de papier lorsque les suspensions minérales aqueuses les contenant sont mises en œuvre dans ces opérations de fabrication de la feuille.
- 30 L'utilisateur final cherche donc à minimiser la demande en agent polymère cationique lors de la fabrication du papier, et ce pour tout diamètre médian et/ou pour



tout point de la courbe granulométrique des particules de matières minérales mises en œuvres.

5 Pour résoudre ce problème, l'homme du métier connaît à ce jour la solution préconisée dans la demande de brevet FR 2 810 261 qui a l'inconvénient de ne pas convenir totalement à l'utilisateur final car bien que permettant d'obtenir des suspensions aqueuses de matières minérales faiblement chargées ioniquement, cette solution connue ne permet pas d'avoir des suspensions à charge ionique suffisamment faible pour correspondre au besoin de l'utilisateur final.

10

De plus, le papetier utilisateur final rencontre le problème de mise en œuvre de sauces de couchage pas suffisamment stables lors des opérations de couchage du papier.

15

L'homme du métier, connaissant ce problème recherche également à mettre au point des suspensions aqueuses de matières minérales permettant l'obtention de sauces de couchage ayant une très bonne stabilité même à faible anionicité et ce pour tout diamètre médian et/ou pour tout point de la courbe granulométrique des particules de matières minérales mises en œuvres.

20

Confrontée aux problèmes précités, la Demanderesse a alors, de manière surprenante, mis au point des suspensions aqueuses de substances minérales affinées de concentration en matière sèche pouvant être élevée, de viscosité Brookfield™ faible et stable dans le temps, et ayant une surface pigmentaire dont la charge ionique, déterminée par titration ionique, est très faible, suspensions dont la mise en œuvre, dans des procédés de fabrication du papier comme la charge de masse ou dans des procédés de traitement de la feuille de papier comme le couchage, permet de résoudre les problèmes précités.

25

30

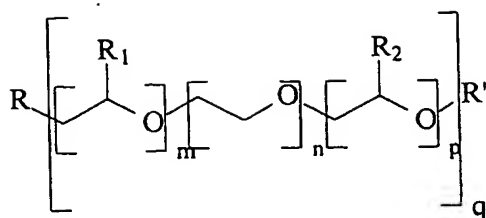
Ces suspensions aqueuses de matières minérales affinées de concentration en matière sèche pouvant être élevée, de viscosité Brookfield™ faible et stable dans le temps, et ayant une surface pigmentaire dont la charge ionique, déterminée par titration ionique, est faible, sont obtenues par l'utilisation d'un copolymère faiblement chargé,

comme agent d'aide au broyage de matière minérale en suspension aqueuse, ou par l'utilisation de ce même copolymère comme agent dispersant du gâteau de filtration obtenu dans une étape intermédiaire de la fabrication de la suspension, cette étape intermédiaire ayant lieu après le broyage et éventuellement avant un procédé de concentration physique tel que thermique.

Les dites suspensions aqueuses de substances minérales affinées de concentration en matière sèche pouvant être élevée, de viscosité Brookfield™ faible et stable dans le temps, et ayant une surface pigmentaire dont la charge ionique, déterminée par titration ionique, est faible sont caractérisées en ce qu'elles contiennent, comme agent d'aide au broyage, un copolymère composé :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

b) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :

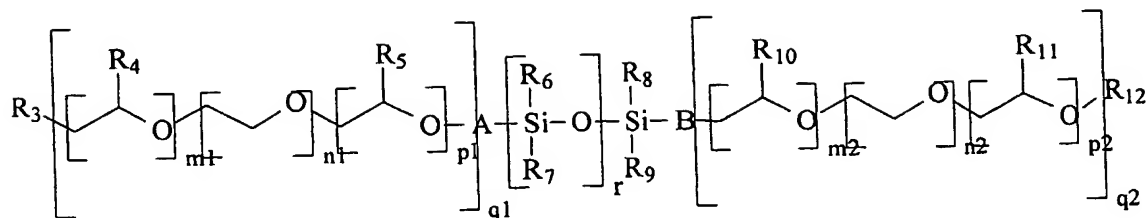


Dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
  - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
  - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et représente préférentiellement un nombre entier tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
  - $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - $R'$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

c) d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) ou (IIc) ou leurs mélanges :

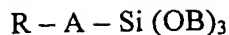
avec formule (IIa)



5 dans laquelle :

- $m_1$ ,  $p_1$ ,  $m_2$  et  $p_2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- $n_1$  et  $n_2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 10 150,
- $q_1$  et  $q_2$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_1 + n_1 + p_1)q_1 \leq 150$  et  $0 \leq (m_2 + n_2 + p_2)q_2 \leq 150$ ,
- $r$  représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



5

dans laquelle :

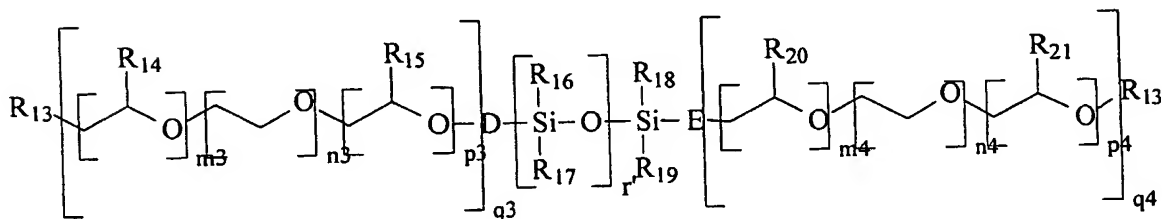
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

15

avec formule (IIc) :

20

dans laquelle :



25

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,

- $r'$  représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
  - $R_{13}$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- d) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou leurs mélanges, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl] ou leurs mélanges, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés ou leurs mélanges, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges,

5 e) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres,

le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100%.

10 et ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode décrite dans la publication Vollmert « Outlines of macromolecular chemistry » volume III, Vollmert Verlag, Karlsruhe 1985 et par mise en œuvre d'une solution d'eau bipermutée et d'un tube capillaire défini par la norme DIN 53101/0a, de constante 0,005 et de diamètre égal à 0,53 mm. Cette méthode sera appelée dans  
15 la présente demande « méthode de visco. Intrinsèque ».

Une deuxième méthode de détermination de la viscosité intrinsèque pouvant être utilisée met en œuvre une solution de NaCl à 6 % et le même matériel que celui précédemment décrit.

20

Dans les exemples où cette deuxième méthode est utilisée en plus de la première, les valeurs de viscosité intrinsèque obtenues par cette seconde méthode correspondent à la seconde valeur indiquée.

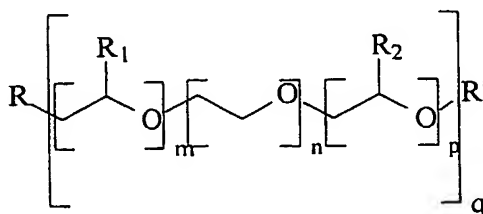
25

Ainsi, afin de minimiser la demande en agent cationique lors de la fabrication du papier, et ce pour tout diamètre médian et/ou pour tout point de la courbe granulométrique des particules de matières minérales mises en œuvres ainsi qu'afin de fournir, lors du couchage du papier, des sauces de couchage ayant une très bonne stabilité et ce pour tout diamètre médian et/ou pour tout point de la courbe granulométrique des particules de matières minérales mises en œuvres, le premier  
30 but de l'invention est de fournir les dites suspensions aqueuses de substances minérales affinées contenant les copolymères précités.

Un autre but de l'invention est l'utilisation, comme agent d'aide au broyage de substances minérales en suspension aqueuse ou comme agent dispersant du gâteau de filtration obtenu dans une étape intermédiaire de la fabrication de la suspension, cette étape intermédiaire ayant lieu après le broyage et éventuellement avant un procédé de concentration thermique, d'un copolymère composé :

- a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

- b) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :





dans laquelle :

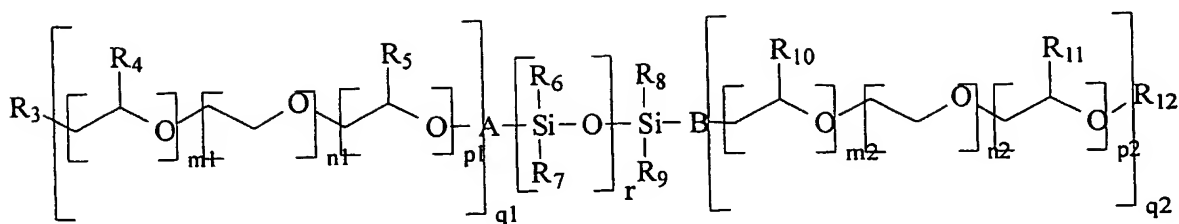
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 5        - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et représente préférentiellement un nombre entier tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- 10        -  $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au
- 15        groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au
- 20        groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R'$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

25        ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) ou (IIc) ou leurs mélanges :

30

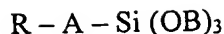
avec formule (IIa)



dans laquelle :

- 5        - m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- 10        - r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 15        - R4, R5, R10 et R11, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R6, R7, R8 et R9, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 20        - R12 représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 25

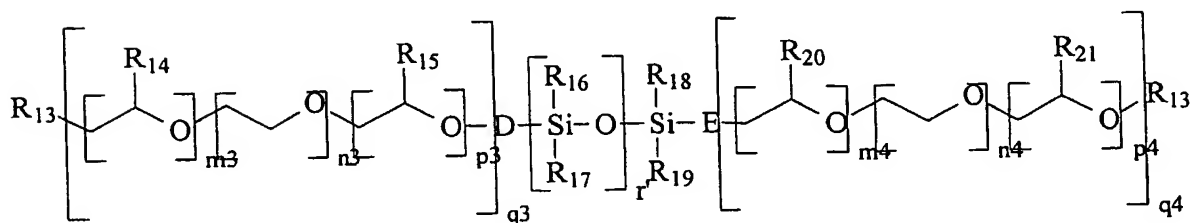
avec formule (IIb)



5 dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIc) :



20

dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,

25

- $r'$  représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
  - $R_{13}$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- d) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou leurs mélanges, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl] ou leurs mélanges, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés ou leurs mélanges, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges,

e) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres,

le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100%,

et ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g mesurée selon la méthode précitée.

Un but supplémentaire de l'invention est de fournir un procédé de broyage en suspension aqueuse de particules minérales mettant en oeuvre lesdits copolymères sélectionnés comme agent d'aide au broyage.

Lesdits copolymères mis en oeuvre selon l'invention présentent en outre l'avantage de diminuer la formation de mousse au cours de l'opération physique telle que le broyage et/ou le pompage et/ou l'agitation des matières minérales.

De plus, un autre but de l'invention est l'utilisation de ces suspensions aqueuses minérales affinées telles quelles ou après séchage dans le domaine du papier, de la peinture et des matières plastiques.

De manière plus particulière, un autre but de l'invention réside en l'utilisation de ces suspensions aqueuses minérales affinées dans le domaine de la charge de masse du papier, et plus particulièrement dans les applications dénommées « wet-end » c'est-à-dire dans les procédés de fabrication de la feuille de papier, carton ou analogues où elles sont utilisées comme charge de masse, de manière directe ou indirecte.

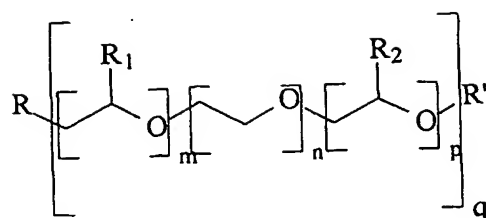
Un autre but réside aussi en l'utilisation de ces suspensions aqueuses minérales affinées dans le traitement de la feuille de papier, carton ou analogues où elles sont utilisées comme charge de sauce de couchage.

Un autre but réside aussi en l'utilisation de ces suspensions aqueuses minérales affiniées dans le domaine des matières plastiques tel que les polyoléfinés comme les basses densités (LLDPE) et haute densité (HMW-HDPE), ou les membranes respirables, ou encore tel que les chlorures de polyvinyle (PVC) et plus particulièrement dans le domaine des PVC comme PVC rigides ou flexibles.

Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation, comme agent d'aide au broyage d'un copolymère constitué :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

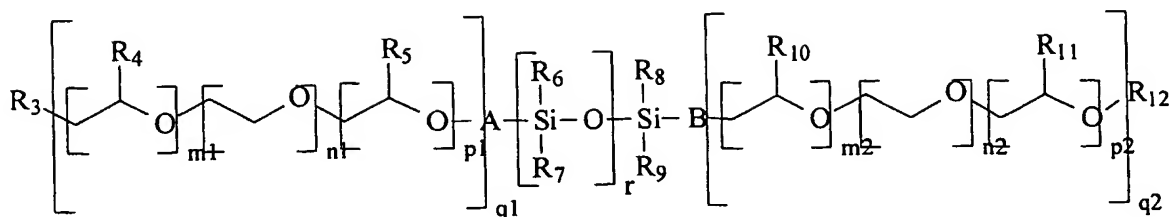
b) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
  - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
  - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et représente préférentiellement un nombre entier tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
  - $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - $R'$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarbonée ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- c) d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) ou (IIc) ou leurs mélanges :

avec formule (IIa)



dans laquelle :

5

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

10

- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,

15

- R3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

20

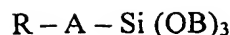
- R4, R5, R10 et R11, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R6, R7, R8 et R9, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,

25

- R12 représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,



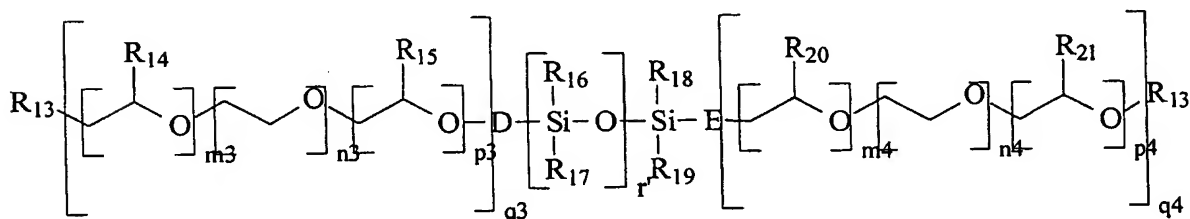
avec formule (IIb)



5 dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIc) :



20 dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  et  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,

- 5
- $R_{13}$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 10
- $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 15
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 20
- d) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou leurs mélanges, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl] ou leurs mélanges, les
- 25
- vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés ou leurs mélanges, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges,
- 30

e) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucre ou autres,

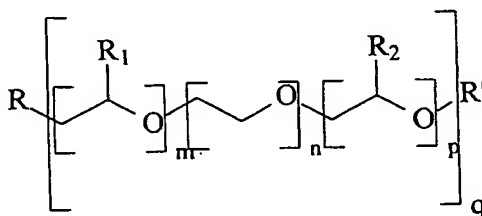
le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %, et ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g mesurée selon la méthode précitée.

Plus particulièrement, les suspensions aqueuses de substances minérales affinées selon l'invention se caractérisent en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en poids :

a) de 2 % à 95 %, préférentiellement de 3 % à 25 % et très préférentiellement de 4 % à 15 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène

glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

5      b) de 97,9 % à 4,9 %, préférentiellement de 95 % à 65 % et très  
préférentiellement de 92 % à 78 % d'au moins un monomère à insaturation  
éthylénique non ionique de formule (I) :



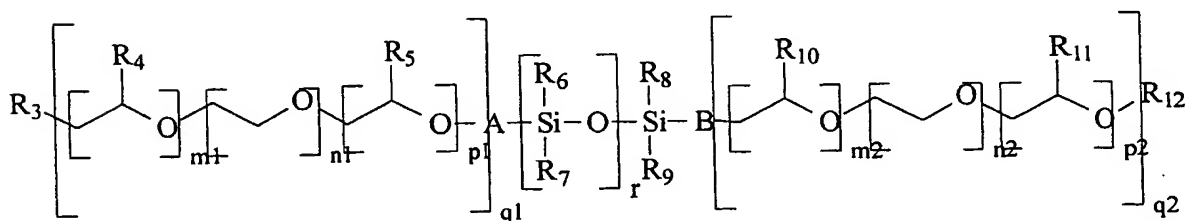
dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et représente préférentiellement un nombre entier tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical

hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- 5 c) de 0,1 % à 50 %, préférentiellement de 0,2 % à 10 % et très préférentiellement de 0,3 % à 5 % d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) ou (IIc) ou leurs mélanges :

10 avec formule (IIa)

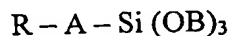


dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R<sub>3</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- $R_4, R_5, R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6, R_7, R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

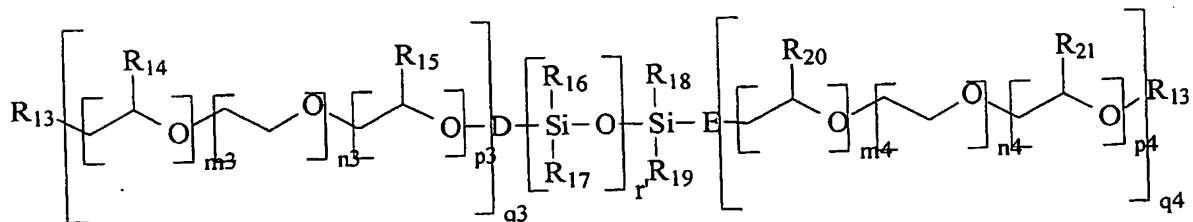
avec formule (IIb)



dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIc) :



dans laquelle :

- $m_3, p_3, m_4$  et  $p_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,

- $n_3$  et  $n_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
  - $q_3$  et  $q_4$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  et  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ,
  - 5 -  $r'$  représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
  - $R_{13}$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-  
isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des  
10 éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou  
15 éthyle,
  - $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent  
20 alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- d) de 0 % à 50 %, préférentiellement de 0 % à 10 % et très préférentiellement de 0 % à 5 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs  
25 mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou leurs mélanges, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl] ou leurs mélanges, les vinyliques tels que l'acétate de  
30 vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés ou leurs mélanges, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl]

triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges,

5

- e) de 0 % à 5 %, préférentiellement de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres,

10

le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100%,

15

et ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode précitée.

20

De manière encore plus particulière, les suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention, se caractérisent en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 10 % dudit copolymère en poids sec par rapport au poids sec de substances minérales.

25

D'une manière tout aussi particulière, les suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention, se caractérisent en ce que ledit copolymère est sous sa forme acide, ou partiellement ou totalement neutralisée par un ou plusieurs agents de neutralisation.

30

Ces agents de neutralisation sont ceux disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente tels que par exemple pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et



diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l' amino méthyl  
propanol, la morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis  
dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le  
magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents,  
5 dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

Une autre variante de l'invention consiste en ce que les suspensions aqueuses de  
matières minérales selon l'invention, contiennent de 0,05 % à 10 % dudit  
copolymère en poids sec par rapport au poids sec de substances minérales et au  
10 moins un autre dispersant ou agent d'aide au broyage.

Cet autre dispersant ou agent d'aide au broyage est alors choisi parmi les dispersants  
ou agents d'aide au broyage bien connus de l'homme du métier tels que notamment  
les homopolymères ou copolymères de l'acide acrylique sous leurs formes acides, ou  
15 partiellement ou totalement neutralisées par un ou plusieurs agents de neutralisation,  
les agents de neutralisations étant choisis parmi la même liste que celle  
précédemment citée, ou est choisi parmi les dispersants ou agents d'aide au broyage  
tels que notamment les donneurs d'ions  $H_3O^+$  parmi lesquels on peut citer  
préférentiellement l'acide phosphorique et/ou ses sels avec des bases mono et/ou  
20 divalentes telles que la soude ou la chaux.

De manière particulière, les suspensions aqueuses de matières minérales selon  
l'invention contiennent de 0,05 % à 1,0 %, en poids sec par rapport au poids sec de  
substances minérales, desdits autres dispersants ou agents d'aide au broyage.

25

De manière également particulière, les suspensions aqueuses de matières minérales  
selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles ont une teneur en matière sèche  
comprise entre 15 % et 85 % en poids, et de préférence entre 40% et 80%, et plus  
préférentiellement entre 50 % et 78 %.

30

En outre, les suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention se  
caractérisent en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de  
calcium, et diverses charges analogues comme la dolomie, le gypse, l'hydroxyde de

calcium, le blanc satin, le dioxyde de titane, le trihydroxyde d'aluminium ou encore les charges mixtes à base de carbonates de divers métaux comme notamment le calcium associé au magnésium et analogues, diverses matières comme le talc ou analogues, et les mélanges de ces charges entre elles, comme par exemple les  
5 mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, les kaolins, les kaolins calcinés, le mica ou encore avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane.

10

De manière préférentielle les suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention se caractérisent en ce que la matière minérale est du carbonate de calcium tel que du carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

15 Ces suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention sont également caractérisées en ce que la matière minérale présente un diamètre médian de grain, mesuré par Sédigraph™ 5100, compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 0,1  $\mu\text{m}$ , préférentiellement entre 5  $\mu\text{m}$  et 0,2  $\mu\text{m}$  et très préférentiellement entre 2  $\mu\text{m}$  et 0,5  $\mu\text{m}$ .

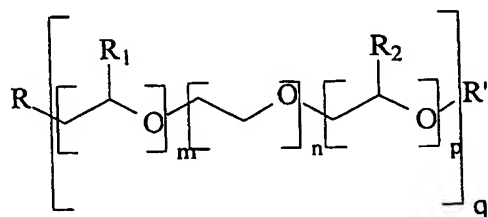
20 Ces suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention sont également caractérisées en ce qu'elles ont un pH compris entre 7,5 et 13, préférentiellement entre 8 et 12, et très préférentiellement entre 8,5 et 10.

25 L'utilisation, selon l'invention, comme agent d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse, d'un copolymère se caractérise en ce que ledit copolymère est composé

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à  
30 fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels

que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

b) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :

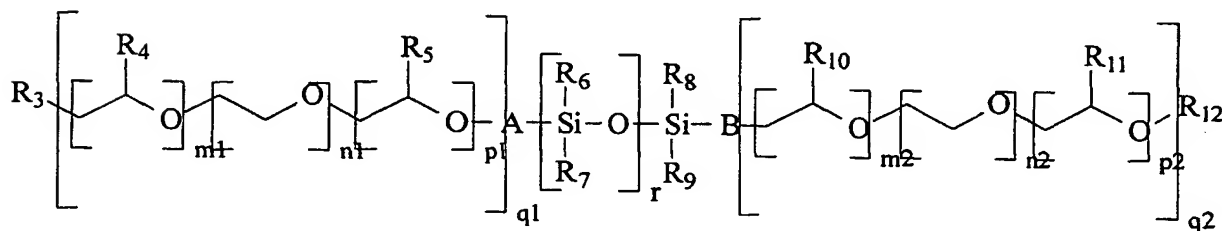


dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et représente préférentiellement un nombre entier tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

- 5
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - 10 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- 15 c) d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) ou (IIc) ou leurs mélanges :



avec formule (IIa)

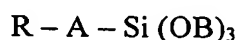
20

dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 25 - n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,

- $r$  représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

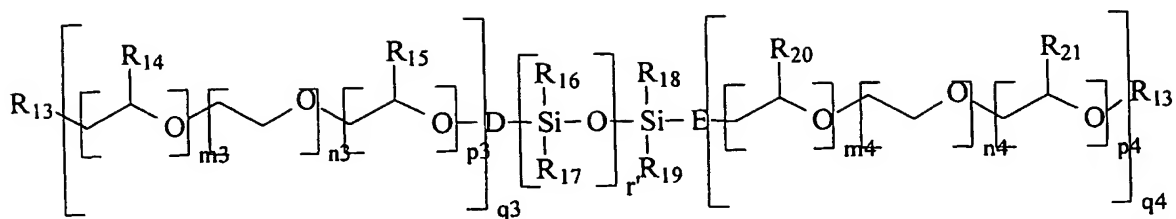
avec formule (IIb)



dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIc) :

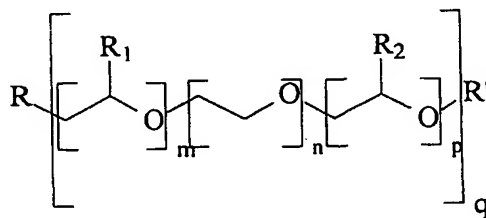


5 dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

- d) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou leurs mélanges, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl] ou leurs mélanges, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés ou leurs mélanges, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges,
- e) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucre ou autres,
- le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %, et ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode précitée.
- Plus particulièrement, l'utilisation du copolymère précité est caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en poids :
- a) de 2 % à 95 %, préférentiellement de 3 % à 25 % et très préférentiellement de 4 % à 15 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à

- fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation  
 éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou  
 méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en  
 C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction  
 5 dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et  
 fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique,  
 itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que  
 l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à  
 insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-  
 10 méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl  
 sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique  
 choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction  
 phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate  
 d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le  
 15 phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène  
 glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi  
 les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que  
 l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,
- 20 b) de 97,9 % à 4,9 %, préférentiellement de 95 % à 65 % et très préférentiellement  
 de 92 % à 78 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non  
 ionique de formule (I) :



dans laquelle :

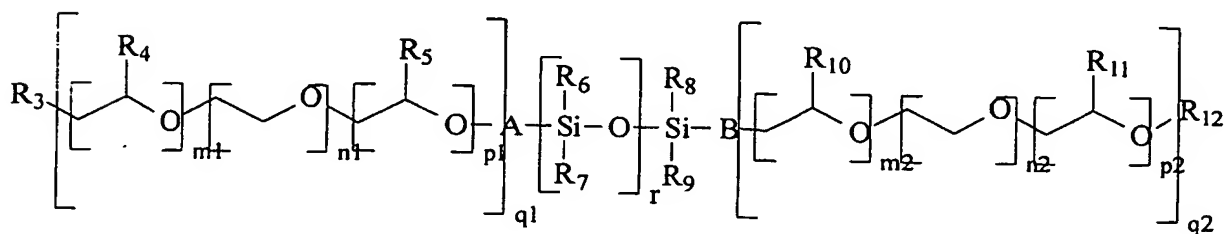
- 25 - m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou  
 égal à 150,  
 - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à  
 150,



36

- $q$  représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et représente préférentiellement un nombre entier tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,  
 -  $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,  
 -  $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,  
 -  $R$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,  
 -  $R'$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,  
 ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),  
 c) de 0,1 % à 50 %, préférentiellement de 0,2 % à 10 % et très préférentiellement de 0,3 % à 5 % d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) ou (IIc) ou leurs mélanges :

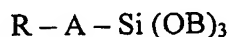
25 avec formule (IIa)



dans laquelle :

- $m_1$ ,  $p_1$ ,  $m_2$  et  $p_2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- $n_1$  et  $n_2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 5 -  $q_1$  et  $q_2$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  et  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ,
- $r$  représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthylisopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 10 -  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 20 -  $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

25 avec formule (IIb)



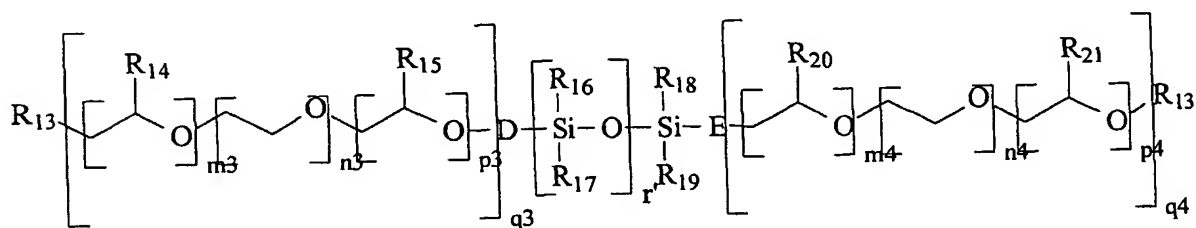
dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$
- 30

diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIc) :



dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent  
5 alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

- d) de 0 % à 50 %, préférentiellement de 0 % à 10 % et très préférentiellement de 0 % à 5 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs  
10 mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou leurs mélanges, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl] ou leurs mélanges, les vinyliques tels que l'acétate de  
15 vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés ou leurs mélanges, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le  
20 chlorure ou sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges,
- e) de 0 % à 5 %, préférentiellement de 0 % à 3 % d'au moins un monomère  
25 réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le  
30 sucrose ou autres,

le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %,

et ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode précitée.

5 Le copolymère utilisé selon l'invention est obtenu par des procédés connus de copolymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants appropriés, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert connus ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée tels que la méthode dénommée Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), la méthode dénommée Atom Transfer  
10 Radical Polymerization (ATRP), la méthode dénommée Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou encore la méthode dénommée Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

15 Ce copolymère obtenu sous forme acide et éventuellement distillé, peut être également partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente tels que par exemple pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires  
20 aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le  
25 calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

Chaque agent de neutralisation intervient alors selon des taux de neutralisation propres à chaque fonction de valence.

30

Selon une autre variante, le copolymère issu de la réaction de copolymérisation peut éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques

connus de l'homme de l'art, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant notamment au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

- 5 L'une des phases correspond alors au copolymère utilisé selon l'invention comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse.

- 10 L'invention concerne aussi ledit agent faiblement ionique et hydrosoluble, d'aide au broyage de substances minérales en suspension aqueuse ayant la propriété d'être faiblement chargée. Ce dit agent se caractérise en ce qu'il est le copolymère précédemment décrit.

- 15 L'invention concerne également le procédé de broyage mettant en oeuvre ledit agent d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse.

- 20 En pratique, selon l'invention, l'opération de broyage de la substance minérale consiste à affiner en particules très fines ladite substance avec un corps broyant dans un milieu aqueux à l'aide du copolymère utilisé comme agent d'aide au broyage.

- Une variante consiste à former, par introduction de la quantité totale du copolymère, une suspension aqueuse de la substance minérale à broyer, dont les particules ont une dimension initiale au plus égale à 50 micromètres.

- 25 A la suspension de la substance minérale à broyer ainsi formée, on ajoute le corps broyant de granulométrie avantageusement comprise entre 0,20 millimètre et 4 millimètres.

- 30 Le corps broyant se présente en général sous la forme de particules de matériaux aussi divers que l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium ou de leurs mélanges ainsi que les résines synthétiques de haute dureté, les aciers, ou autres.

Le corps broyant est de préférence ajouté à la suspension en une quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la substance minérale à broyer soit d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

- 5 Le mélange de la suspension et du corps broyant est alors soumis à l'action mécanique de brassage, telle que celle qui se produit dans un broyeur classique à microéléments.

- 10 La quantité d'agent d'aide au broyage introduit varie de 0,05 % à 10 % en poids sec desdits copolymères par rapport à la masse sèche de la substance minérale à affiner.

- 15 Le temps nécessaire pour obtenir une excellente finesse de la substance minérale après broyage varie selon la nature et la quantité des substances minérales à affiner et selon le mode d'agitation utilisé et la température du milieu pendant l'opération de broyage.

- 20 Une autre variante consiste à utiliser une partie de l'agent d'aide au broyage avant l'étape de broyage et à mettre en œuvre le reste de la quantité de l'agent d'aide au broyage pendant l'opération de broyage.

- Enfin, une autre variante consiste à ne pas mettre en œuvre le copolymère avant l'étape de broyage et à utiliser toute la quantité nécessaire pendant l'opération de broyage, qui se déroule en une ou plusieurs étapes.

- 25 Ainsi, selon l'invention, le procédé de broyage en suspension aqueuse destinés à des applications pigmentaires consistant à affiner en particules très fines une suspension aqueuse de ces matériaux minéraux se caractérise en ce que l'on utilise comme agent d'aide au broyage 0,05 % à 10 % en poids sec des polymères précités par rapport au poids sec de matières minérales avant et/ou pendant l'étape de broyage.

- 30 Un autre mode de réalisation de l'invention consiste aussi à mettre en œuvre, en plus dudit copolymère utilisé comme agent d'aide au broyage, au moins un autre agent d'aide au broyage avant et/ou pendant l'étape de broyage.

Ainsi, selon une variante, le procédé de broyage selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise comme agent d'aide au broyage 0,05 % à 10 % en poids sec des polymères précités par rapport au poids sec de matières minérales et au moins un  
5 autre dispersant ou agent d'aide au broyage avant et/ou pendant l'étape de broyage.

Cet autre dispersant ou agent d'aide au broyage est alors choisi parmi les dispersants ou agents d'aide au broyage bien connus de l'homme du métier tels que notamment les homopolymères ou copolymères de l'acide acrylique sous leurs formes acides, ou  
10 partiellement ou totalement neutralisées par un ou plusieurs agents de neutralisation, les agents de neutralisations étant choisis parmi la même liste que celle précédemment citée, ou est choisi parmi les dispersants ou agents d'aide au broyage tels que notamment les donneurs d'ions  $H_3O^+$  parmi lesquels on peut citer l'acide phosphorique et/ou ses sels avec des bases mono et/ou divalentes telles que la soude  
15 ou la chaux.

De manière particulière, le procédé de broyage selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise de 0,05 % à 1,0 %, en poids sec par rapport au poids sec de substances minérales, dudit autre dispersant ou agent d'aide au broyage.  
20

La température au cours de l'étape de broyage et pour toutes les variantes du procédé de broyage selon l'invention est comprise entre 15°C et 150°C, préférentiellement entre 50°C et 105°C et très préférentiellement entre 60°C et 98°C.

25 Pour des matières minérales contenant du carbonate, le pH au cours de l'étape de broyage et pour toutes les variantes du procédé de broyage selon l'invention est compris entre 6 et 13, préférentiellement entre 7,5 et 12 et très préférentiellement entre 8 et 10.

30 Pour des matières minérales ne contenant pas de carbonate, le pH au cours de l'étape de broyage et pour toutes les variantes du procédé de broyage selon l'invention est compris entre 2 et 13, préférentiellement entre 7,5 et 12 et très préférentiellement entre 8 et 10.



Lors de la mise en œuvre de ces diverses variantes de broyage, outre le problème qu'elle résout, l'invention possède l'avantage qu'il se forme, pendant le broyage, moins de mousse lors de l'utilisation des copolymères que lors de l'utilisation des polymères de l'art antérieur.

5

Un autre avantage de l'invention consiste en ce que les suspensions aqueuses de matières minérales affinées selon l'invention ont toujours des grains de matières minérales ayant, à granulométrie équivalente, une surface spécifique inférieure aux grains de matières minérales des suspensions aqueuses de matières minérales affinées selon l'art antérieur par mise en œuvre de polyacrylate. Cet avantage est perceptible lorsque l'utilisateur final utilise des latex dans ses formulations de couchage.

10

Ainsi les suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention sont caractérisées en ce que les grains de matières minérales ont, à granulométrie équivalente, une surface spécifique BET inférieure aux grains de matières minérales des suspensions aqueuses de matières minérales affinées à l'aide d'agents d'aide au broyage tels que les polyacrylates homopolymères ou copolymères bien connus de l'homme de l'art.

15

20

Les substances minérales à affiner selon le procédé de l'invention peuvent être d'origines très diverses tel que le carbonate de calcium, les dolomies, les kaolins, les kaolins calcinés, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, ou encore le trihydroxyde d'aluminium ou toute autre charge et/ou pigment qui doivent être broyées pour être utilisables dans des applications telles que la fabrication des papiers, cartons ou analogues et sont préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

25

Les papiers fabriqués selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils contiennent les dites suspensions aqueuses de charges et/ou pigments selon l'invention.

30

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs.

### EXEMPLE 1

Cet exemple illustre, par la comparaison à granulométrie identique, la réduction de la demande en polymère cationique dans la masse par la mise en œuvre de suspension aqueuse de carbonate de calcium contenant le copolymère utilisé, selon l'invention, comme agent d'aide au broyage.

#### Essai n° 1

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,27 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate de sodium et de magnésium de viscosité intrinsèque égale à 7,8 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$ , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 65,5 % en poids et ayant une granulométrie telle que 61 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , 30 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100 correspondant à un diamètre médian égal à 1,63  $\mu\text{m}$ .

Pour ce faire, on utilise un broyeur du type Dyno-Mill™ à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes à base de zirconium de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1 millimètre.

Le volume total occupé par le corps broyant est de 1000 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2700 g.

La chambre de broyage a un volume de 1400 centimètres cubes.

La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

La suspension de pigment est recyclée à raison de 40 litres par heure.

La sortie du Dyno-Mill est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à environ 60°C.

Une heure après la fin du broyage, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire dont la granulométrie de cette suspension (% des particules inférieures à 2 micromètres) est mesurée à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100.

La viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 23°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile 3 adéquat.

Après un temps de repos de 7 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 23°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute (viscosité AVAG = avant agitation).

Les mêmes mesures de viscosité Brookfield™ sont également effectuées une fois le flacon agité pendant 5 minutes et constituent les résultats de viscosité APAG (après agitation).

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus sont les suivants :

E.S. = 65,5 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 115 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 620 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 155 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium.

La surface spécifique BET déterminée selon la norme ISO 9277 est égale à 7,2 m<sup>2</sup>/g. La demande en polymère cationique PDDPC mesurée, à l'aide du titrateur Mettler DL77 et du détecteur Mütec PCD 02 par la méthode de titration cationique mettant

en œuvre 0,005 mole d'une solution de 20 % de chlorure de poly(N,N-diméthyl-3,5-diméthylène-piperidinium (PDDPC) vendu par Acros Organics est égale à 12100  $\mu$  Val/kg, cette valeur étant la valeur correspondante à la charge zéro du détecteur utilisé.

5

### Essai n° 2

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,47 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate de sodium et de magnésium de viscosité intrinsèque égale à 7,8 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu$ m et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 90 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu$ m mesurée au Sédigraph™ 5100.

15

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

20

E.S. = 75,8 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 265 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 726 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 278 mPa.s

25

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

30

On obtient une surface spécifique BET égale à 12,0 m<sup>2</sup>/g et une demande en polymère cationique PDDPC égale à 20220  $\mu$  Val/kg.

### Essai n° 3

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,79 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate de sodium et de magnésium de viscosité intrinsèque égale à 7,8 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 76,5 % en poids et ayant une granulométrie telle que 78 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

10

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 77,1 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 371 mPa.s

15

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 886 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 412 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

20

On obtient une surface spécifique BET égale à 16,2  $\text{m}^2/\text{g}$  et une demande en polymère cationique PDDPC égale à 33990  $\mu\text{Val/kg}$ .

25

#### Essai n° 4

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,40 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de

- 14 % d'acide acrylique
- 3 % d'acide méthacrylique

30

- 83 % de méthacrylate de polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000

de viscosité intrinsèque égale à 20,0 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre

médian de 15  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 57 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 71,3 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 158 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7\text{ jours}}$ ) = 677 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7\text{ jours}}$ ) = 254 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n° 1.

On obtient une surface spécifique BET égale à 4,9  $\text{m}^2/\text{g}$  et une demande en polymère cationique PDDPC égale à 3100  $\mu\text{Val/kg}$ .

#### Essai n° 5

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1,17 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 4 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 87 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 72,0 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 224 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 987 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 248 mPa.s

5 Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

On obtient une surface spécifique BET égale à 9,6 m<sup>2</sup>/g et une demande en polymère cationique PDDPC égale à 10000 µ Val/kg.

10

Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée en mesurant le temps que met pour se former une certaine hauteur de mousse (hauteur h en cm) et le temps qu'il faut pour faire disparaître cette mousse ( $t_{\text{disp}}$ ).

Dans cet essai,  $t = 90$  secondes pour  $h = 23$  cm et  $t_{\text{disp}} = 5$  minutes.

15

#### Essai n° 6

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,40 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

20

- a) 3,0 % d'acide acrylique et 2,0 % d'acide maléique
- b) 94,0 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe vinyle

25

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $m = p = 0$  ;  $n = 114$  ;  $q = 1$  et  $(m+n+p)q = 114$

- c) 1,0 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

R représente le groupe méthacrylate

A représente le radical propyle

30

B représente le radical méthyle

de viscosité intrinsèque égale à 39,5 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée (et égale à 30,3 ml/g selon la deuxième méthode)

pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 59 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100 correspondant à un diamètre médian égal à 1,41  $\mu\text{m}$ .

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 75,2 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 125 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7\text{ jours}}$ ) = 338 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7\text{ jours}}$ ) = 127 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

On obtient une surface spécifique BET égale à 4,8  $\text{m}^2/\text{g}$  et une demande en polymère cationique PDDPC égale à 590  $\mu\text{Val/kg}$ .

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :

$t = 600$  secondes pour  $h = 6\text{cm}$  et  $t_{\text{disp}} = \text{immédiat}$ .

Ces résultats montrent qu'il se crée beaucoup moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.

Essai n° 7



Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,07 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 6 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 90 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100 correspondant à un diamètre médian égal à 0,83  $\mu\text{m}$ .

10 Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 75,4 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 241 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 359 mPa.s

15 Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 241 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n° 1.

20 On obtient une surface spécifique BET égale à 6,8  $\text{m}^2/\text{g}$  et une demande en polymère cationique PDDPC égale à 2340  $\mu \text{Val/kg}$ .

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :

$t = 600$  secondes pour  $h = 6\text{cm}$  et  $t_{\text{disp}} = \text{immédiat}$ .

30 Ces résultats montrent qu'il se crée beaucoup moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.

Essai n° 8

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2,10 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 6 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 80 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100 correspondant à un diamètre médian égal à 0,55  $\mu\text{m}$ .

10

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 75,0 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 717 mPa.s

15 

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 1570 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 697 mPa.s

20

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n° 1.

On obtient une surface spécifique BET égale à 8,4  $\text{m}^2/\text{g}$  et une demande en polymère cationique PDDPC égale à 4590  $\mu\text{Val/kg}$ .

25

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :

30

$t = 600$  secondes pour  $h = 6\text{cm}$  et  $t_{\text{disp}} = \text{immédiat}$ .

Ces résultats montrent qu'il se crée beaucoup moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.

Essai n° 9

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,40 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

- a) 8,7 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique  
b) 89,4 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $m = p = 0$  ;  $n = 114$  ;  $q = 1$  et  $(m+n+p)q = 114$

- c) 0,4 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

R représente le groupe méthacrylate

A représente le radical propyle

B représente le radical méthyle

de viscosité intrinsèque égale à 20,7 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 58 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 71,9 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 138 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 486 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 159 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

On obtient une surface spécifique BET égale à  $4,8 \text{ m}^2/\text{g}$  et une demande en polymère cationique PDDPC égale à  $340 \mu \text{ Val/kg}$ .

5 On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :

$t = 510$  secondes pour  $h = 23 \text{ cm}$

10  $t_{\text{disp}} = 2$  minutes.

Ces résultats montrent qu'il se crée beaucoup moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.

15

#### Essai n° 10

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,10 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 9 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de  $15 \mu\text{m}$  et  
20 dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 89 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à  $2 \mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

25

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 73,5 %

30 Viscosité ( $T_0$ ) = 164 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 593 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 175 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

- 5 On obtient une surface spécifique BET égale à  $7,8 \text{ m}^2/\text{g}$  et une demande en polymère cationique PDDPC égale à  $2770 \mu \text{ Val/kg}$ .

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

10

Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :

$t = 510$  secondes pour  $h = 23 \text{ cm}$  et  $t_{\text{disp}} = 2$  minutes.

- 15 Ces résultats montrent qu'il se crée beaucoup moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.

#### Essai n° 11

- 20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2,08 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 9 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de  $15 \mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en
- 25 matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 81 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à  $1 \mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

30

E.S. = 74,7 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 712 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 2240 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 686 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

5

On obtient une surface spécifique BET égale à  $4,8 \text{ m}^2/\text{g}$  et une demande en polymère cationique PDDPC égale à  $7050 \mu \text{ Val/kg}$ .

10

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :

$t = 510$  secondes pour  $h = 23 \text{ cm}$  et  $t_{\text{disp}} = 2$  minutes.

15

Ces résultats montrent qu'il se crée beaucoup moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.

20

#### Essai n° 12

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,40 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

a) 8,7 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique

b) 89,5 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

25

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

$R$  représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $m = p = 0$  ;  $n = 114$  ;  $q = 1$  et  $(m+n+p)q = 114$

30

c) 0,3 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

$R$  représente le groupe vinyle

$A$  est absent

$B$  représente le radical méthyle

de viscosité intrinsèque égale à 20,4 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 58 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

10 Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 73,0 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 144 mPa.s

15 Viscosité AVAG ( $T_{7\text{ jours}}$ ) = 628 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7\text{ jours}}$ ) = 171 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

On obtient une surface spécifique BET égale à 4,8  $\text{m}^2/\text{g}$  et une demande en polymère cationique PDDPC égale à 880  $\mu\text{Val/kg}$ .

25 On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :

30  $t = 180$  secondes pour  $h = 23$  cm et  $t_{\text{disp}} = 3$  minutes.

Ces résultats montrent qu'il se crée moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.

Essai n° 13

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,10 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 12 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 90 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

10

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 73,1 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 195 mPa.s

15

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 731 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 185 mPa.s

20

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n° 1.

On obtient une surface spécifique BET égale à 8,1  $\text{m}^2/\text{g}$  et une demande en polymère cationique PDDPC égale à 3760  $\mu\text{Val/kg}$ .

25

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :

30

$t = 180$  secondes pour  $h = 23$  cm et  $t_{\text{disp}} = 3$  minutes.

Ces résultats montrent qu'il se crée moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.



Essai n° 14

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2,10 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 12 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 83 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 74,3 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 613 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 3030 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 650 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

On obtient une surface spécifique BET égale à 11,1  $\text{m}^2/\text{g}$  et une demande en polymère cationique PDDPC égale à 7180  $\mu\text{Val/kg}$ .

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :

$t = 180$  secondes pour  $h = 23$  cm et  $t_{\text{disp}} = 3$  minutes.

Ces résultats montrent qu'il se crée moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.

Essai n° 15

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,40 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

5

a) 8,5 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique

b) 87,0 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

10

$R$  représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $m = p = 0$  ;  $n = 114$  ;  $q = 1$  et  $(m+n+p)q = 114$

c) 3,0 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

$R$  représente le groupe méthacrylate

15

$A$  représente le radical propyle

$B$  représente le radical méthyle

de viscosité intrinsèque égale à 23,2 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 58 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

25

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 73,7 %

30

Viscosité ( $T_0$ ) = 156 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 733 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 197 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

- 5 On obtient une surface spécifique BET égale à  $4,9 \text{ m}^2/\text{g}$  et une demande en polymère cationique PDDPC égale à  $1280 \mu \text{ Val/kg}$ .

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

10

Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :

$t = 150$  secondes pour  $h = 23 \text{ cm}$  et  $t_{\text{disp}} = 4$  minutes.

- 15 Ces résultats montrent qu'il se crée moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.

#### Essai n° 16

- 20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,25 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 15 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de  $15 \mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en
- 25 matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 87 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à  $2 \mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

30

E.S. = 75,9 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 196 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 642 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 189 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

5

On obtient une surface spécifique BET égale à  $7,6 \text{ m}^2/\text{g}$  et une demande en polymère cationique PDDPC égale à  $4150 \mu \text{ Val/kg}$ .

10

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :

$t = 150$  secondes pour  $h = 23 \text{ cm}$  et  $t_{\text{disp}} = 4$  minutes.

15

Ces résultats montrent qu'il se crée moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.

20

#### Essai n° 17

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2,08 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 15 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de  $15 \mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 81 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à  $1 \mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

25

30

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 77,0 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 648 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 2840 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 747 mPa.s

5 Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

10 On obtient une surface spécifique BET égale à 9,3 m<sup>2</sup>/g et une demande en polymère cationique PDDPC égale à 6900 µ Val/kg.

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

15 Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :

$t = 150$  secondes pour  $h = 23$  cm et  $t_{\text{disp}} = 4$  minutes.

20 Ces résultats montrent qu'il se crée moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.

#### Essai n° 18

25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,79 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un copolymère composé, exprimé en poids, de :

a) 8,5 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique

b) 87,0 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

$R$  représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $m = p = 0$  ;  $n = 114$  ;  $q = 1$  et  $(m+n+p)q = 114$

c) 3,0 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle

R représente le groupe vinyle

A est absent

B représente le radical méthyle

- 5 de viscosité intrinsèque égale à 20,0 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie
- 10 telle que 63 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

- 15 E.S. = 74,5 %  
Viscosité ( $T_0$ ) = 145 mPa.s  
Viscosité AVAG ( $T_{7\text{jours}}$ ) = 285 mPa.s  
Viscosité APAG ( $T_{7\text{jours}}$ ) = 112 mPa.s

- 20 Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

On obtient une demande en polymère cationique PDDPC égale à 2500  $\mu\text{Val/kg}$ .

- 25 On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

30 Essai n° 19

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,10 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 18 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$  et

dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 93 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

5

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 74,0 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 249 mPa.s

10 

Viscosité AVAG ( $T_{7\text{ jours}}$ ) = 1260 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7\text{ jours}}$ ) = 279 mPa.s

15

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n° 1.

On obtient une demande en polymère cationique PDDPC égale à 4040  $\mu\text{Val/kg}$ .

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

20

#### Essai n° 20

25

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2,10 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 18 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75 % en poids et ayant une granulométrie telle que 83 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.

30

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 74,3 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 808 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 3000 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 802 mPa.s

5

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

10 On obtient une demande en polymère cationique PDDPC égale à 7710  $\mu$  Val/kg.

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

15

#### Essai n° 21

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,27 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 6 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu$ m et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 65,1 % en poids et ayant une granulométrie telle que 60 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu$ m, 33 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu$ m mesurée au Sédigraph™ correspondant à un diamètre médian égal à 1.50  $\mu$ m.

25

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 65,1 %

30 Viscosité ( $T_0$ ) = 183 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 354 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 205 mPa.s



10/532261

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique avec la même méthode que dans l'essai n°1. On obtient une demande en polymère cationique PDDPC égale à 410 µ Val/kg.

- 5 On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :

$t = 600$  secondes pour  $h = 6\text{cm}$  et  $t_{\text{disp}} = \text{immédiat}$ .

10

Ces résultats montrent qu'il se crée beaucoup moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.

15 Essai n° 22

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,40 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 6 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15 µm et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 76,0 % en poids et ayant une granulométrie telle que 74 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm, 39 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesurée au Sédigraph™ correspondant à un diamètre médian égal à 1.25 µm.

25

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 76,0 %

30 Viscosité ( $T_0$ ) = 295 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 505 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 195 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

- 5 On obtient une demande en polymère cationique PDDPC égale à 550  $\mu$  Val/kg.

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

- 10 Dans cet essai, une mesure de mousse a été effectuée avec le même mode opératoire que dans l'essai n° 5 et on obtient :  
 $t = 600$  secondes pour  $h = 6\text{cm}$  et  $t_{\text{disp}} = \text{immédiat}$ .

- 15 Ces résultats montrent qu'il se crée beaucoup moins de mousse que dans l'essai de l'art antérieur.

## EXEMPLE 2

- 20 Cet exemple illustre le lien entre la rétention des charges en charge de masse et la demande en polymère cationique.

### Essai n° 23

- 25 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,27 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate de sodium et de magnésium de viscosité intrinsèque égale à 7,8ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$ , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une  
30 concentration en matière sèche égale à 65,5 % en poids et ayant une granulométrie telle que 61 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , 30 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100 correspondant à un diamètre médian égal à 1,63  $\mu\text{m}$ .

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 65,5 %

5 Viscosité ( $T_0$ ) = 115 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 620 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 155 mPa.s

10 La détermination de la rétention de charges dans la masse s'effectue à l'aide de la méthode décrite ci-après et simulant des conditions prévalant pour une feuille de papier de grammage égal à 80 g/m<sup>2</sup> et chargée à 20 % en poids.

La valeur de la rétention des charges répond alors à l'équation

15 
$$\text{Rétention des charges} = \frac{\text{Turb. de la caisse d'arrivée} - \text{Turb. wire water}}{\text{Turb. de la caisse d'arrivée}} \times 100$$

avec Turb. = turbidité

20 
$$\text{Turb. de la caisse d'arrivée} = \text{Turb. du mélange fibre-charge} - \text{Turb. de la fibre}$$

Pour ce faire, il est donc nécessaire de mesurer d'une part la turbidité du mélange fibre-charge et d'autre part de mesurer la turbidité de la fibre seule ainsi que la turbidité de l'eau de la toile.

25 Cette dernière est directement mesurée par lecture de la valeur de la turbidité indiquée par le Néphélomètre 155 de Defensor AG (Suisse) en unités NTU (Nephelo Turbidity Unit).

30 D'autre part, pour déterminer la turbidité du mélange fibre-charge, on réalise un mélange fibre-charge à partir d'un masterbatch formé par dilution de 4 parts de fibres constituées à 80 % de bouleau et 20 % de pin dans 10 litres d'eau. On ajoute alors dans un dispositif appelé distributeur (Rapid-Köthen) 18,2 grammes sec du masterbatch de fibre et 9,8 grammes de la charge sèche à tester que l'on complète

avec 5 litres d'eau. Après 15 minutes d'agitation et l'ajout des quantités, indiquées dans le tableau 1 ci-après, d'un agent rétenteur du type polyacrylamide commercialisé sous le nom Praestol™ PK 422, par Stockhausen, Krefeld, Germany, on obtient un mélange simulant les conditions prévalant pour une feuille de papier de grammage égal à 80 g/m<sup>2</sup> et chargée à 20 % en poids.

Le mélange ainsi formé est séché sous un vide de 0,2 bar pendant plus de 2 secondes.

Les valeurs, à 700 tours par minute, de rétention de charges dans la masse, obtenues par l'équation précitée et en fonction du taux d'agent cationique d'aide à la rétention du type polyacrylamide commercialisé sous le nom Praestol™ PK 422, par Stockhausen (Allemagne) sont rassemblées dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1

0,01 % PK 422	0,02 % PK 422	0,03 % PK 422	0,04 % PK 422	0,05 % PK 422
5 % Rétention de charge	14 % Rétention de charge	26 % Rétention de charge	29 % Rétention de charge	31 % Rétention de charge

#### Essai n° 24

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,40 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 6 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15 µm et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 75,8 % en poids et ayant une granulométrie telle que 62 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm, 32 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesurée au Sédigraph™ 5100, correspondant à un diamètre médian égal à 1,57 µm.

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 75,8 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 175 mPa.s

5 Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 505 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 195 mPa.s

10 Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

La détermination de la rétention de charges dans la masse s'effectue avec le même mode opératoire et le même matériel que ceux utilisés dans l'essai précédent.

15 Les valeurs, à 700 tours par minute, de rétention de charges dans la masse, obtenues par l'équation précitée et en fonction du taux d'agent cationique d'aide à la rétention du type polyacrylamide commercialisé sous le nom Praestol™ PK 422, par Stockhausen (Allemagne) sont rassemblées dans le tableau 2 ci-après.

20

Tableau 2

0,01% PK 422	0,02% PK 422	0,03 % PK 422	0,04 % PK 422	0,05% PK 422
15 % Rétention de charge	26 % Rétention de charge	38 % Rétention de charge	47 % Rétention de charge	54 % Rétention de charge

La lecture des tableaux 1 et 2 permet de distinguer une meilleure rétention des charges pour l'essai selon l'invention.

25

### EXEMPLE 3

Cet exemple illustre, par la comparaison à granulométrie identique, la réduction de la demande en polymère cationique dans la masse par la mise en œuvre de suspension

aqueuse de carbonate de calcium contenant le copolymère utilisé, selon l'invention, comme agent d'aide au broyage, pour divers procédés de broyage.

5     Essai n° 25

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, comme dispersant avant l'étape de broyage, 0,1 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate de sodium et de magnésium de viscosité intrinsèque égale à 7,8 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, et comme agent d'aide  
10 au broyage pendant l'étape de broyage 0, 27 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 6 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$ , avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension de carbonate de calcium broyé ayant  
15 une concentration en matière sèche égale à 65,0 % en poids et ayant une granulométrie telle que 59 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , 34 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph 5100 correspondant à un diamètre médian égal à 1.58  $\mu\text{m}$ .

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™  
20 obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 65,0 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 163 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 319 mPa.s

25 Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 185 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n°1.

30 On obtient une demande en polymère cationique PDDPC égale à 1620  $\mu \text{ Val/kg}$ .

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est plus faible que celle de l'art antérieur à granulométrie équivalente.

Essai n° 26

- 5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, comme agent d'aide au broyage, 1,8 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 6 pour obtenir par un broyage en deux étapes, une suspension de carbonate de calcium à 74,7 % en poids de matière sèche et de granulométrie telle que 98 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  et 78 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100.
- 10 Ce procédé de broyage en deux étapes consiste à broyer, au cours de la première étape, une suspension de carbonate de calcium de diamètre moyen initial égal à 5  $\mu\text{m}$  mesuré à l'aide du granulomètre Sédigraph™ 5100 en une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une granulométrie telle que 62 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  et 37 % en poids des particules ont un diamètre
- 15 inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100, puis à broyer cette suspension à la granulométrie finale recherchée.
- Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :
- 20 E.S. = 74,7 %  
Viscosité ( $T_0$ ) = 750 mPa.s  
Viscosité APAG ( $T_{7\text{jours}}$ ) = 680 mPa.s
- 25 Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la surface spécifique et de la demande cationique du carbonate de calcium avec la même méthode que dans l'essai n° 1.
- 30 On obtient une surface spécifique BET du pigment obtenu, déterminée selon la norme ISO 9277, égale à 7,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , et une demande en polymère cationique PDDPC égale à 4140  $\mu\text{Val/kg}$ .

#### EXEMPLE 4

5 Cet exemple illustre, par la comparaison à granulométrie identique, la réduction de la demande en polymère cationique dans la masse par la mise en œuvre de suspension aqueuse de différentes matières minérales contenant le copolymère utilisé, selon l'invention, comme agent d'aide au broyage.

#### 10 Essai n° 27

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,40 % en poids sec, par rapport au poids sec de trihydroxyde d'aluminium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 6 pour obtenir, à partir d'un trihydroxyde d'aluminium de diamètre médian égal à 50  $\mu\text{m}$  et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans 15 l'essai n° 1, une suspension aqueuse de trihydroxyde d'aluminium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 51,4 % en poids et ayant une granulométrie telle que 48,8 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , 29,4 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100 correspondant à un diamètre médian égal à 2,00  $\mu\text{m}$ .

20

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 48,8 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 62 mPa.s

25 Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 115 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 95 mPa.s

30

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique avec la même méthode que dans l'essai n° 1.

On obtient une demande en polymère cationique PDDPC égale à 590  $\mu\text{Val/kg}$ .

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est faible.



Essai n° 28

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,40 % en poids, par rapport au poids sec de talc, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 6 pour obtenir, à partir d'un talc de diamètre médian égal à 15,7  $\mu\text{m}$  ou encore de granulométrie telle que 14 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 5  $\mu\text{m}$ , 4 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100 et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de talc broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 28,3 % en poids et ayant une granulométrie telle que 41 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 5  $\mu\text{m}$ , 12 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100 correspondant à un diamètre médian égal à 6,3  $\mu\text{m}$ .

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 28,3 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 219 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 415 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 134 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique avec la même méthode que dans l'essai n° 1.

On obtient une demande en polymère cationique PDDPC égale à 520  $\mu\text{Val/kg}$ .

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est faible.

Essai n° 29

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,40 % en poids sec, par rapport au poids sec de kaolin, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 6 pour obtenir, à partir d'un kaolin de diamètre médian égal à 0,33  $\mu\text{m}$  ou encore de granulométrie telle que 92 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 0,5  $\mu\text{m}$ , 4 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 0,2  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100

et dans les mêmes conditions opératoires et avec le même matériel que dans l'essai n° 1, une suspension aqueuse de kaolin broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 15 % en poids et ayant une granulométrie telle que 95 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 0,5  $\mu\text{m}$ , 7 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 0,2  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100 correspondant à un diamètre médian égal à 0,30  $\mu\text{m}$ .

Les résultats de concentration en matière sèche (E.S.) et de viscosité Brookfield™ obtenus avec la même méthode de mesure que l'essai n° 1 sont les suivants :

E.S. = 15,0 %

Viscosité ( $T_0$ ) = 244 mPa.s

Viscosité AVAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 212 mPa.s

Viscosité APAG ( $T_{7 \text{ jours}}$ ) = 199 mPa.s

Ces mesures de viscosité Brookfield™ ayant été effectuées, on procède à la détermination de la demande cationique avec la même méthode que dans l'essai n° 1.

On obtient une demande en polymère cationique PDDPC égale à 420  $\mu\text{Val/kg}$ .

On voit ainsi que la demande en polymère cationique est faible.

#### EXEMPLE 5

25

Cet exemple illustre, par la mesure de brillance et par comparaison à granulométrie identique, la stabilité de la sauce de couchage obtenue par la mise en œuvre d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium selon l'invention.

Pour ce faire dans chacun des essais de l'exemple, on prépare une sauce de couchage à 68 % de concentration en matière sèche, composée de

- 80 parts en sec de la suspension aqueuse de carbonate de calcium à tester,
- 5 parts en sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium plus grossier,

- 15 parts de kaolin délaminié,
- 9,5 parts de liant,
- 0,32 parts de carboxyméthyl cellulose,
- 0,6 part d'alcool polyvinylique,
- 5 - 0,15 part d'azurant optique, et
- 0,4 part de stéarate de calcium.

10 Une fois la sauce de couchage ainsi préparée, on en mesure la viscosité Brookfield™ à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ modèle DV-II+ équipé du mobile correspondant.

15 La sauce de couchage préparée est ensuite appliquée sur un papier à base bois de 53 µm d'épaisseur et de grammage égal à 82 à l'aide d'une coucheuse pilote Combiblades de la société Jagenberg GmbH équipée d'une lame de 0,457 mm d'épaisseur.

20 On utilise une tête long dwell time application avec un angle de lame de 45°. La vitesse du couchage est de 1000 m/s et la couche moyenne déposée est de 11 g/m<sup>2</sup> sur chaque face du papier.

L'humidité relative obtenue pour chaque papier est de l'ordre de 4,2 % à 4,6 % en poids pour poids.

25 Le papier ainsi couché est ensuite calandré à l'aide d'une super calandreuse à 9 zones de contact entre les deux rouleaux, commercialisée par calandreuse

Le diamètre de calandrage fer est de 180 mm et de 270 mm par rapport au coton.

30 La mesure de la brillance 75 ° TAPPI (norme TAPPI T480 os-78 ) selon Lehmann du papier couché et calandré, qui consiste à passer la feuille de papier couché et calandré dans le brillancemètre de laboratoire (LGDL-05/2 de Lehmann calandreuse AG, Suisse) détermine le super calandrage.

Cette mesure de brillance étant faite, les échantillons de papier sont coupés en format DIN A3 et sont conditionnés dans une pièce climatisée et selon la norme DIN EN 20187 pour détermination des valeurs de brillance 75° DIN selon la norme DIN 54 502, et 45° DIN selon la norme DIN 54 502.

5

#### Essai n° 30

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une suspension de carbonate de calcium de l'art antérieur.

10 Pour ce faire, afin de préparer la sauce de couchage à tester et de composition précédemment décrite, on mélange, dans un récipient contenant 20 kg d'eau et 0,125 kg d'un polyacrylate de sodium de concentration en matière sèche égale à 42 % et de viscosité intrinsèque égale à 6,2 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, 22,5 kg d'une suspension aqueuse, à 78,2 % de  
15 concentration en matière sèche, de carbonate de calcium plus grossier commercialisé par Omya sous la dénomination Hydrocarb™ 60 et 356,5 kg d'une suspension aqueuse, à 78,5 % de concentration en matière sèche, de carbonate de calcium plus fin commercialisé par Omya sous la dénomination Setacarb™.

20 Le mélange des carbonates de calcium effectué, on ajoute sous une vitesse d'agitation moyenne, 52,5 kg de kaolin délaminé commercialisée par Kaolin International B.V. sous la dénomination Amazon™ 88.

L'agitation est maintenue à vitesse moyenne pendant 15 minutes et après vérification  
25 visuelle de la présence ou non d'agglomérats, l'agitation est poursuivie jusqu'à la disparition des quelques agglomérats ou alors stoppée s'il n'y a pas d'agglomérats.

Il est alors ajouté 7,5 kg d'une solution aqueuse à 15 % de concentration, de carboxyméthyl cellulose précédemment dissoute pendant au moins 20 minutes à au moins 90° C et commercialisée par Noviant sous la dénomination CMC Finnfix™ 10.

30

On rajoute également 8,4 kg d'une solution aqueuse à 25 % de concentration, d'alcool polyvinylique précédemment dissout pendant au moins 20 minutes à au moins 90° C et commercialisé par Clariant sous la dénomination Mowiol™ 4-98.

Comme liant, on ajoute alors 28 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un styrène-butadiène commercialisé par Dow Europe sous la dénomination Dow Latex DL 940 et 38,5 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D.

Enfin sont ajoutés 1,9 kg d'azurant optique sous la forme d'un dérivé aqueux de 4,4-diaminostilbène-2,2-acide disulfonique commercialisé par Bayer sous le nom Blancophor™ P ainsi que 2,8 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % de concentration en matière sèche d'un stéarate de calcium vendu par Henkel-Nopco AS sous le nom Nopcote™ C-104.

Ces ajouts effectués, l'agitation est maintenue pendant encore 15 minutes.

Le pH de la sauce de couchage est alors contrôlé et réglé à une valeur d'environ 9 à l'aide d'une solution de soude à 10 %.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est elle aussi contrôlée et réglée à une valeur d'environ 68,5 % par ajout éventuel d'eau.

La viscosité Brookfield™ de la sauce de couchage obtenue mesurée à 32°C à l'aide du viscosimètre Brookfield™ modèle DV-II+ équipé du mobile correspondant est égale à 6100 mPa.s à 20 min<sup>-1</sup> et 1800 mPa.s à 100 min<sup>-1</sup>.

Les diverses mesures de brillance sont effectuées selon la méthode précitée et sont rassemblés dans le tableau 3 qui suit le prochain essai.

### Essai n° 31

30

Cet essai illustre invention et met en œuvre la suspension de carbonate de calcium de l'essai n° 26 selon l'invention.

Pour ce faire, afin de préparer la sauce de couchage à tester et de composition précédemment décrite, on mélange, dans un récipient contenant 20 kg d'eau et 0,125 kg d'un polyacrylate de sodium de concentration en matière sèche égale à 42 % et de viscosité intrinsèque égale à 6,2 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, 22,5 kg d'une suspension aqueuse, à 78,2 % de concentration en matière sèche, de carbonate de calcium plus grossier commercialisé par Omya sous la dénomination Hydrocarb™ 60 et 375 kg de la suspension aqueuse de carbonate de calcium de l'essai n° 26 selon l'invention, à 74,7 % de concentration en matière sèche.

Le mélange des carbonates de calcium effectué, on ajoute sous une vitesse d'agitation moyenne, 52,5 kg de kaolin délaminé commercialisée par Kaolin International B.V. sous la dénomination Amazon™ 88.

L'agitation est maintenue à vitesse moyenne pendant 15 minutes et après vérification visuelle de la présence ou non d'agglomérats, l'agitation est poursuivie jusqu'à la disparition des quelques agglomérats ou alors stoppée s'il n'y a pas d'agglomérats.

Il est alors ajouté 7,5 kg d'une solution aqueuse à 15 % de concentration, de carboxyméthyl cellulose précédemment dissoute pendant au moins 20 minutes à au moins 90° C et commercialisée par Noviant sous la dénomination CMC Finnfix™ 10.

On rajoute également 8,4 kg d'une solution aqueuse à 25 % de concentration, d'alcool polyvinylique précédemment dissout pendant au moins 20 minutes à au moins 90° C et commercialisé par Clariant sous la dénomination Mowiol™ 4-98.

Comme liant, on ajoute alors 28 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un styrène-butadiène commercialisé par Dow Europe sous la dénomination Dow Latex DL 940 et 38,5 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % en poids d'un copolymère d'ester acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Acronal™ S 360 D.

Enfin sont ajoutés 1,9 kg d'azurant optique sous la forme d'un dérivé aqueux de 4,4-diaminostilbène-2,2-acide disulfonique commercialisé par Bayer sous le nom

Blancophor™ P ainsi que 2,8 kg d'une dispersion aqueuse à 50 % de concentration en matière sèche d'un stéarate de calcium vendu par Henkel-Nopco AS sous le nom Nopcote™ C-104.

- 5 Ces ajouts effectués, l'agitation est maintenue pendant encore 15 minutes.

Le pH de la sauce de couchage est alors contrôlé et réglé à une valeur d'environ 9 à l'aide d'une solution de soude à 10 %.

- 10 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est elle aussi contrôlée et réglée à une valeur d'environ 68,5 % par ajout éventuel d'eau.

- 15 La viscosité Brookfield™ de la sauce de couchage obtenue mesurée à 32°C à l'aide du viscosimètre Brookfield™ modèle DV-II+ équipé du mobile correspondant est égale à 3600 mPa.s à 20 min<sup>-1</sup> et 1200 mPa.s à 100 min<sup>-1</sup>.

Les diverses mesures de brillance sont effectuées selon la méthode précitée et sont rassemblés dans le tableau 3 qui suit.

TABLEAU 3

	Norme	Unité	Art antérieur Essai n° 32	Invention Essai n° 33
papier couché	1301 ISO 536	g/m <sub>2</sub>	102	105
Brillance (75°TAPPI) OS	TAPPI	%	75	80
Brillance (75°TAPPI) SS	TAPPI	%	77	82
Brillance (75°DIN) OS	DIN 54 502	%	46	50
Brillance (75°DIN) SS	DIN 54 502	%	48	54
Brillance (45°DIN) OS	DIN 54 502	%	17	23
Brillance (45°DIN) SS	DIN 54 502	%	19	28
Rugosité (PPS) 1.0 soft OS	ISO 8791-4	µm	0.610	0.579
Rugosité (PPS) 1.0 soft SS	ISO 8791-4	µm	0.608	0.530

5

OS = Surface supérieure (Oberseite)

SS = Côté de la toile ou envers (Siebseite)

10 La lecture du tableau permet de constater que le papier couché avec les sauces de couchages contenant les suspensions aqueuses de carbonate de calcium selon l'invention montre une brillance plus élevée quel que soit l'angle de vision et une rugosité plus faible que le papier couché avec des sauces de couchage standard de l'art antérieur.

15

EXEMPLE 6

20 Cet exemple illustre l'utilisation de la suspension aqueuse selon l'invention dans un procédé de séchage.



Essai n° 32

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,35 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate de sodium et de magnésium de viscosité intrinsèque égale à 7,8 ml/g selon la méthode dite méthode de visco. intrinsèque précitée, pour obtenir à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$ , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 36,9 % en poids et ayant une granulométrie telle que 73 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , 46 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100 correspondant à un diamètre médian égal à 1,17  $\mu\text{m}$ .

La suspension aqueuse obtenue est ensuite séchée à l'aide d'un sécheur du type Media Slurry Drier MSD 100 de Nara calandreuse CO., calandreuse(Japon).

La capacité de séchage obtenue est alors égale à 1220 g/h de produit sec.

Essai n° 33

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,45 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 6 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 15  $\mu\text{m}$ , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 36,9 % en poids et ayant une granulométrie telle que 74 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , 44 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100 correspondant à un diamètre médian égal à 1,18  $\mu\text{m}$ .

La suspension aqueuse obtenue est ensuite séchée à l'aide d'un sécheur du type Media Slurry Drier MSD 100 de Nara calandreuse CO., calandreuse(Japon).

30

La capacité de séchage obtenue est alors égale à 1542 g/h de produit sec, amenant ainsi un gain de 21 % dans la capacité de séchage.

Essai n° 34

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,45 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate de sodium et de magnésium de viscosité intrinsèque égale à 7,8 ml/g selon la méthode dite méthode de visco.  
5 intrinsèque précitée, pour obtenir à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 0,72  $\mu\text{m}$ , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 33,3 % en poids et ayant une granulométrie telle que 98 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , 84 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au  
10 Sédigraph™ 5100 correspondant à un diamètre médian égal à 0,60  $\mu\text{m}$ .

La suspension aqueuse obtenue est ensuite séchée à l'aide d'un sécheur du type Media Slurry Drier MSD 100 de Nara calandreuse CO., LTD.(Japon).

15 La capacité de séchage obtenue est alors égale à 1018 g/h de produit sec.

Essai n° 35

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,45 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère mis en œuvre dans l'essai n° 6  
20 pour obtenir, à partir d'un carbonate de calcium d'un diamètre médian de 0,72  $\mu\text{m}$ , une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé ayant une concentration en matière sèche égale à 33,3 % en poids et ayant une granulométrie telle que 98 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , 81 % en poids des particules  
25 ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée au Sédigraph™ 5100 correspondant à un diamètre médian égal à 0,67  $\mu\text{m}$ .

La suspension aqueuse obtenue est ensuite séchée à l'aide d'un sécheur du type Media Slurry Drier MSD 100 de Nara calandreuse CO., LTD.(Japon).

30

La capacité de séchage obtenue est alors égale à 1093 g/h de produit sec, amenant ainsi un gain de 7 % dans la capacité de séchage.

EXEMPLE 7

Cet exemple illustre l'utilisation de la suspension aqueuse séchée de carbonate de calcium selon l'invention dans le domaine des matières plastiques et plus particulièrement dans une application PVC, en comparant la dispersion, dans une formulation PVC rigide, d'une suspension aqueuse séchée de carbonate de calcium naturel selon l'invention et selon l'art antérieur par comparaison du comportement rhéologique obtenu.

- 10 Pour ce faire, on réalise pour chacun des essais de l'exemple le mélange correspondant à la formulation suivante, en parts, à l'exception de l'essai n° 36 qui ne contient pas de carbonate de calcium :

15	PVC EVAPOLSH 6521 commercialisé par EVC (Allemagne)	100
	sulfate tribasique de plomb	1,5
	stéarate dibasique de plomb	1,3
	stéarate de calcium	0,6
	Cire E	0,05
	Carbonate de calcium à tester	30,0

20

Ce mélange est réalisé dans un mélangeur Papenmeier à 100°C pendant 10 minutes. Les mélanges sont ensuite gélifiés sur cylindre tournant à 20 tours par minute à 170°C dans une chambre de malaxage de l'extrusiomètre MP, Göttfert Version 2.3.0.

- 25 Le comportement rhéologique est alors évalué par la mesure du temps de gélification du mélange.

Essai n° 36 - Témoin sans charge

- 30 Cet essai est un essai témoin qui concerne la formulation précitée mais sans carbonate de calcium.

Le temps de gélification obtenu est égal à 738 secondes.

Essai n° 37

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre le produit séché de l'essai n° 32.

Le temps de gélification obtenu est égal à 720 secondes pour une formulation à 30 parts de charge, soit un gain de 2,5 % par rapport au témoin sans charge.

5

Essai n° 38

Cet essai illustre invention et met en œuvre le produit séché de l'essai n° 33.

Le temps de gélification obtenu est égal à 562 secondes pour une formulation à 30 parts de charge, soit un gain de 23,8 % par rapport au témoin sans charge.

10

La lecture de ces résultats montre qu'un produit sec de l'invention peut être avantageusement utilisé dans le domaine des matières plastiques, et plus particulièrement dans des formulations PVC rigide.

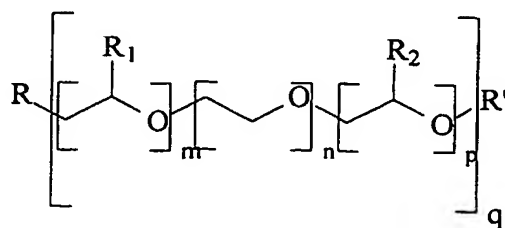
15

## REVENDICATIONS

1- Suspension aqueuse de matières minérales affinées, de concentration en matière sèche pouvant être élevée, de viscosité Brookfield™ faible et stable dans le temps et ayant une surface pigmentaire à charge ionique faible caractérisée en ce qu'elle contient, comme agent d'aide au broyage, un copolymère composé

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

b) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :

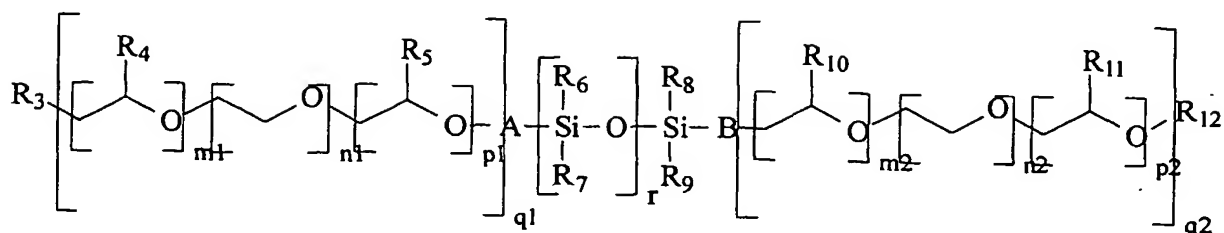


dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 5      - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et représente préférentiellement un nombre entier tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- 10      -  $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique,
- 15      vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 20      - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 25      ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- c) d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) ou (IIc) ou leurs mélanges :

30

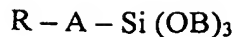
avec formule (IIa)



dans laquelle :

- 5        -  $m1$ ,  $p1$ ,  $m2$  et  $p2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- $n1$  et  $n2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 10      -  $q1$  et  $q2$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- $r$  représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- 15      -  $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 20      -  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 25      -  $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

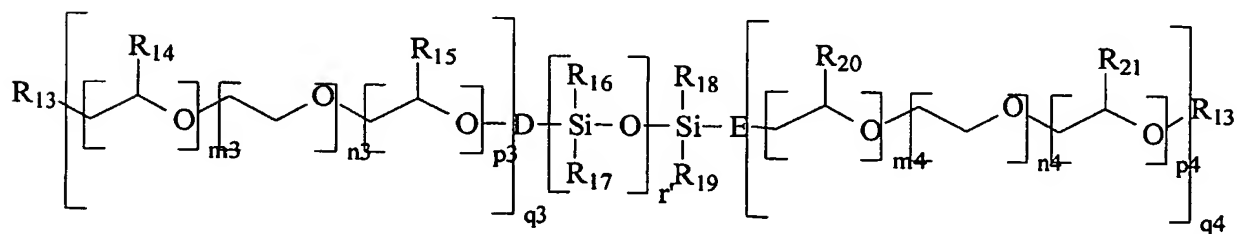
avec formule (IIb)



dans laquelle :

- 5
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 10
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 15
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIc) :



20 dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
  - n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 25
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
  - r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,



- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

d) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou leurs mélanges, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl] ou leurs mélanges, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés ou leurs mélanges, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges,

e) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol ou le sucrose,

le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100%,

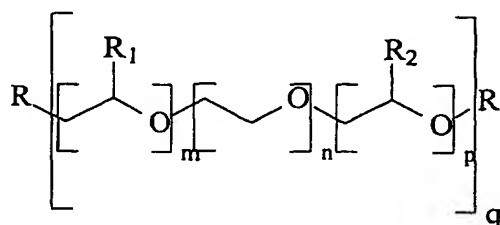
et ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. Intrinsèque ».

2- Suspension aqueuse de substances minérales affinées selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en poids :

a) de 2 % à 95 %, préférentiellement de 3 % à 25 % et très préférentiellement de 4 % à 15 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène

glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

- 5 b) de 97,9 % à 4,9 %, préférentiellement de 95 % à 65 % et très préférentiellement de 92 % à 78 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



10

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 15 - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et représente préférentiellement un nombre entier tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- 20 -  $\text{R}_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $\text{R}_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique,
- 25 - vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers

allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone.

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

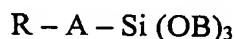
- c) de 0,1 % à 50 %, préférentiellement de 0,2 % à 10 % et très préférentiellement de 0,3 % à 5 % d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) ou (IIc) ou leurs mélanges :

15 avec formule (IIa)

acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

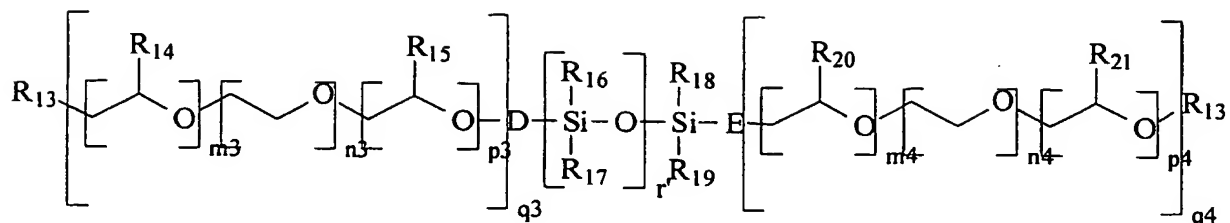
avec formule (IIb)



dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIc) :



5

dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R13 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R14, R15, R20 et R21, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R16, R17, R18 et R19, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

10

15

20

25

- 5 d) de 0 % à 50 %, préférentiellement de 0 % à 10 % et très préférentiellement de 0 % à 5 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs  
10 mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou leurs mélanges, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl] ou leurs mélanges, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés ou  
15 leurs mélanges, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le  
20 chlorure ou sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges,
- e) de 0 % à 5 %, préférentiellement de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol ou le sucre,
- 25 le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100%,  
et ayant une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. Intrinsèque ».
- 30 3- Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que le dit copolymère est sous sa forme acide, partiellement neutralisée ou totalement neutralisée par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction

neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

4- Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,05 % à 10 % dudit copolymère en poids sec par rapport au poids sec de substances minérales.

5- Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,05 % à 10 % dudit copolymère en poids sec par rapport au poids sec de substances minérales et au moins un autre dispersant ou agent d'aide au broyage.

6- Suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 5, caractérisée en ce l'autre dispersant ou agent d'aide au broyage est choisi parmi les dispersants ou agents d'aide au broyage tels que les homopolymères ou copolymères de l'acide acrylique sous leurs formes acides, ou partiellement ou totalement neutralisées par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et



diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l' amino méthyl propanol, la morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée, ou choisi parmi les dispersants ou agents d'aide au broyage tels que les donneurs d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  choisis préférentiellement parmi l'acide phosphorique et/ou ses sels avec des bases mono et/ou divalentes telles que la soude ou la chaux.

10

7- Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,05 % à 1,0 %, en poids sec par rapport au poids sec de substances minérales, dudit autre dispersant ou agent d'aide au broyage.

15

8- Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, la dolomie, le gypse, l'hydroxyde de calcium, le blanc satin, le dioxyde de titane, le tri hydroxyde d'aluminium, le mica, le talc, les kaolins, les kaolins calcinés, ou encore les charges mixtes à base de carbonates de divers métaux comme le calcium associé au magnésium, et les mélanges de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que du carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

30

9- Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que la suspension a une concentration en matière sèche comprise entre 15 % et 85 % en poids, de préférence entre 40 % et 80 %, et très préférentiellement entre 50 % et 78 %.

10- Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisée en ce que la matière minérale présente un diamètre médian de grain, mesuré par Sédigraph™ 5100, compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 0,01  $\mu\text{m}$ , préférentiellement entre 5  $\mu\text{m}$  et 0,2  $\mu\text{m}$  et très préférentiellement entre 2  $\mu\text{m}$  et 0,3  $\mu\text{m}$ .

5

11- Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisée en ce que les grains de matières minérales ont, à granulométrie équivalente, une surface spécifique BET déterminée selon la norme ISO 9277 inférieure à celle des grains de matières minérales des suspensions aqueuses de matières minérales affinées à l'aide d'agents d'aide au broyage tels que les polyacrylates homopolymères ou copolymères.

10

12- Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisée en ce que le pH de la suspension finale est compris entre 7,5 et 13, préférentiellement entre 8 et 12 et très préférentiellement entre 8,5 et 10.

15

13- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble, comme agent d'aide au broyage de substances minérales en suspension aqueuse caractérisée en ce que ledit copolymère est composé :

20

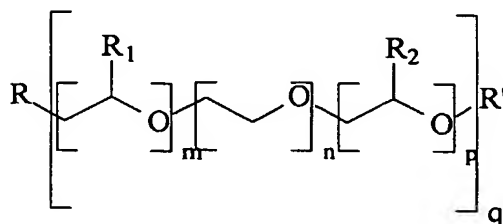
a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le

25

30

méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

- b) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et représente préférentiellement un nombre entier tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers

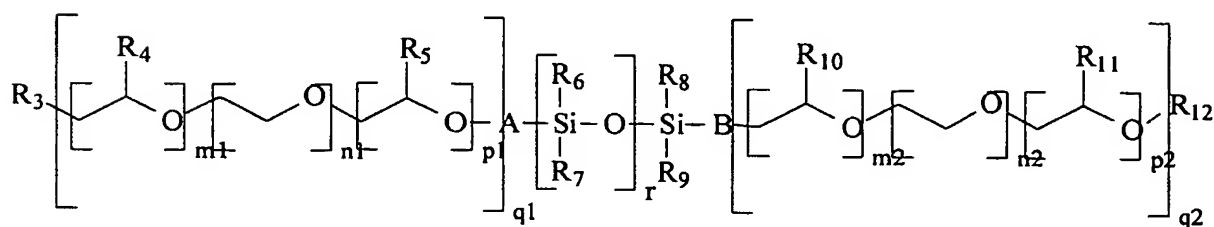
allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) ou (IIc) ou leurs mélanges :

avec formule (IIa)



dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R<sub>3</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques

substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 5 - R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent  
10 alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

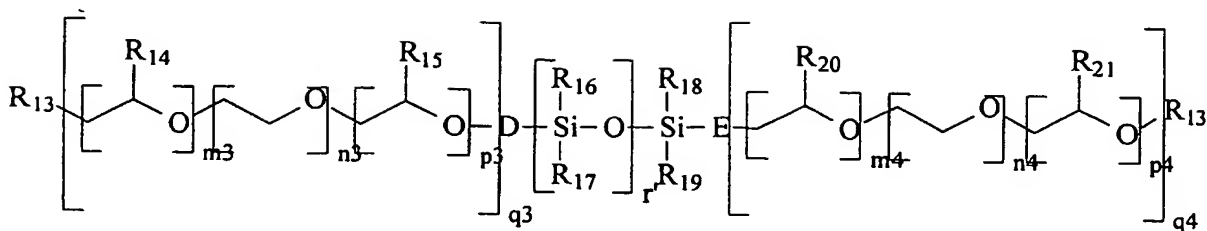
avec formule (IIb)



dans laquelle :

- 20 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-  
25 benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 30 - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIc) :



dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R13 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R14, R15, R20 et R21, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R16, R17, R18 et R19, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

d) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl]

méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou leurs mélanges, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl] ou leurs mélanges, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés ou leurs mélanges, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges,

e) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol ou le sucre, le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100%,

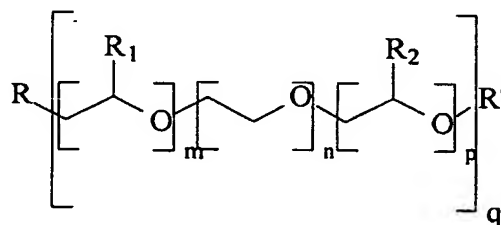
et en ce qu'il a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. Intrinsèque ».

14- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme agent d'aide au broyage selon la revendication 13, caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en poids :

a) de 2 % à 95 %, préférentiellement de 3 % à 25 % et très préférentiellement de 4 % à 15 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou

méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

b) de 97,9 % à 4,9 %, préférentiellement de 95 % à 65 % et très préférentiellement de 92 % à 78 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



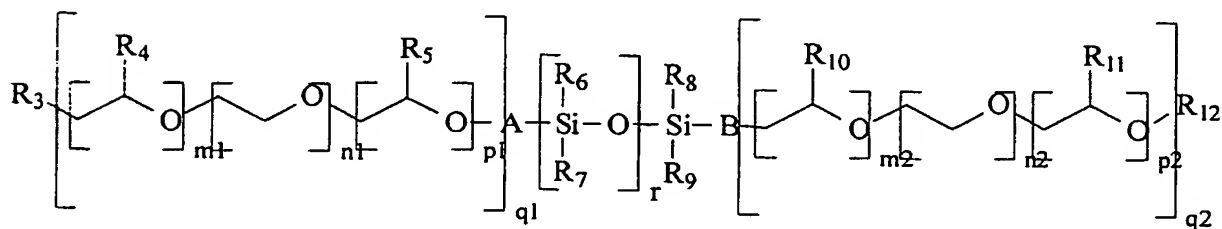
dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,



- $q$  représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et représente préférentiellement un nombre entier tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,  
 -  $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,  
 -  $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,  
 -  $R$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acrylurétanne, méthacrylurétanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzylurétanne, allylurétanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,  
 -  $R'$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- c) de 0,1 % à 50 %, préférentiellement de 0,2 % à 10 % et très préférentiellement de 0,3 % à 5 % d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) ou (IIc) ou leurs mélanges :

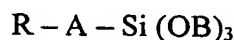
25 avec formule (IIa)



**dans laquelle :**

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R<sub>3</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique  
10 ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 15 - R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 20 - R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

25 avec formule (IIb)



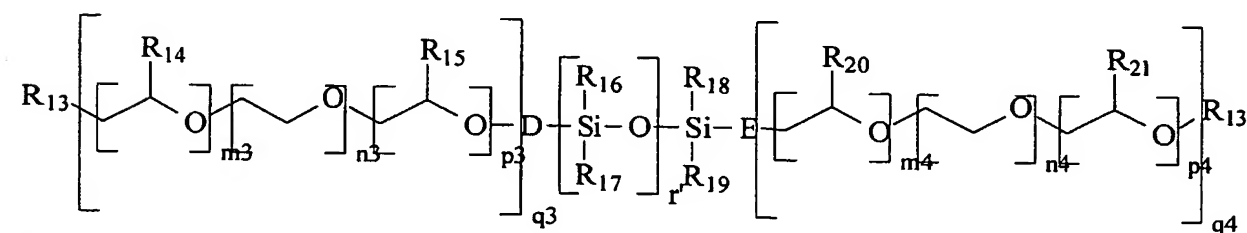
dans laquelle :

- 30 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les

acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- 5
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
  - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIc) :



dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 15 - n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- 20 - R13 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane,
- 25 allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- d) de 0 % à 50 %, préférentiellement de 0 % à 10 % et très préférentiellement de 0 % à 5 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou leurs mélanges, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl] ou leurs mélanges, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés ou leurs mélanges, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges,
- e) de 0 % à 5 %, préférentiellement de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol ou le sucre,

le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100%,

et en ce qu'il a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco intrinsèque ».

5

15- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, caractérisée en ce que ledit copolymère obtenu sous forme acide et éventuellement distillé, peut être également partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanoline), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'aminométhyl propanol, la morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

20

16- Utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, caractérisée en ce que ledit copolymère issu de la réaction de copolymérisation peut éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

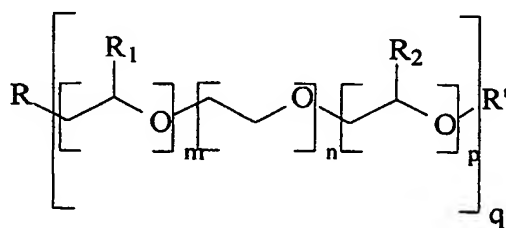
25

30

17- Agent d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère composé :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

b) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



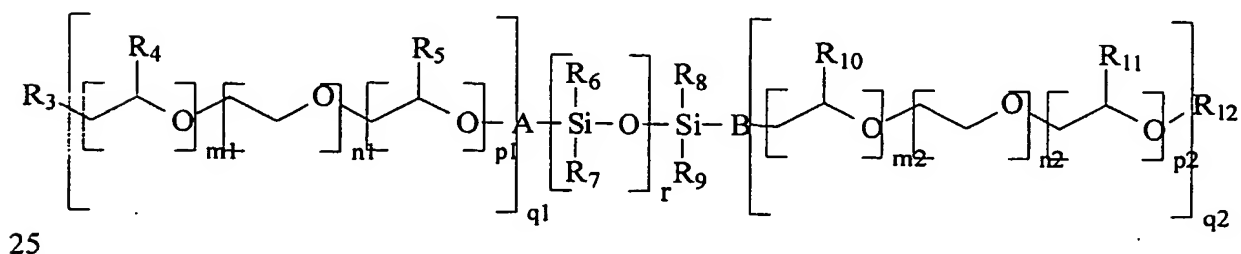
dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

114

- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et représente préférentiellement un nombre entier tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,  
 - R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,  
 - R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,  
 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropénylbenzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,  
 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- c) d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) ou (IIc) ou leurs mélanges :

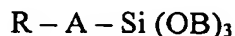
avec formule (IIa)



dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,

- $n_1$  et  $n_2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
  - $q_1$  et  $q_2$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  et  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ,
  - 5 -  $r$  représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
  - $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - 10 -  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - 15 -  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
  - 20 - A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- avec formule (IIb)



25

dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers
- 30





- $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

d) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou leurs mélanges, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl] ou leurs mélanges, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés ou leurs mélanges, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges,

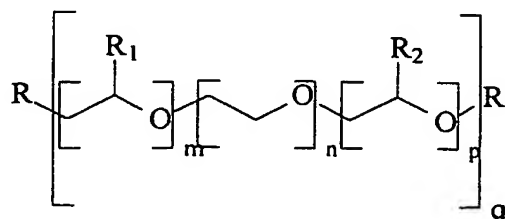
e) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol ou le sucre,

le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100%,

et en ce qu'il a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco intrinsèque ».

18- Agent d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse selon la revendication 17 caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère constitué, exprimé en poids :

- 5 a) de 2 % à 95 %, préférentiellement de 3 % à 25 % et très préférentiellement de 4 % à 15 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub>  
 10 à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique choisi parmi les monomères à  
 15 insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore à fonction phosphorique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore à fonction phosphonique choisi parmi  
 20 les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,
- 25 b) de 97,9 % à 4,9 %, préférentiellement de 95 % à 65 % et très préférentiellement de 92 % à 78 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :

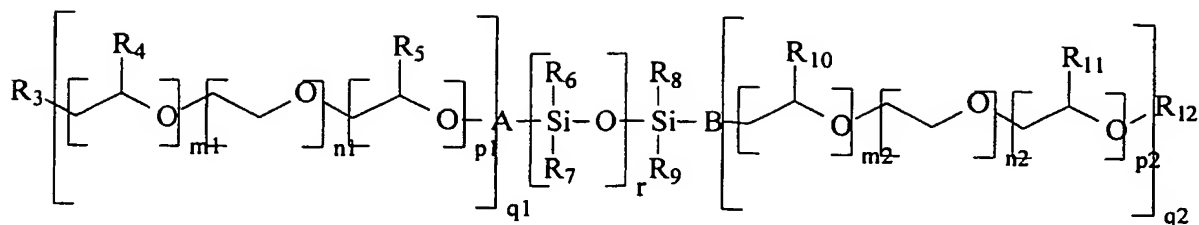


dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et représente préférentiellement un nombre entier tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- 10 -  $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique,
- 15 - vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 20 -  $R'$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- 25 c) de 0,1 % à 50 %, préférentiellement de 0,2 % à 10 % et très préférentiellement de 0,3 % à 5 % d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) ou (IIc) ou leurs mélanges :

30

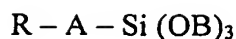
avec formule (IIa)



dans laquelle :

- 5
- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
  - n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
  - 10 - q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
  - r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
  - R3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique
  - 15 ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - 20 - R4, R5, R10 et R11, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R6, R7, R8 et R9, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - 25 - R12 représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
  - A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

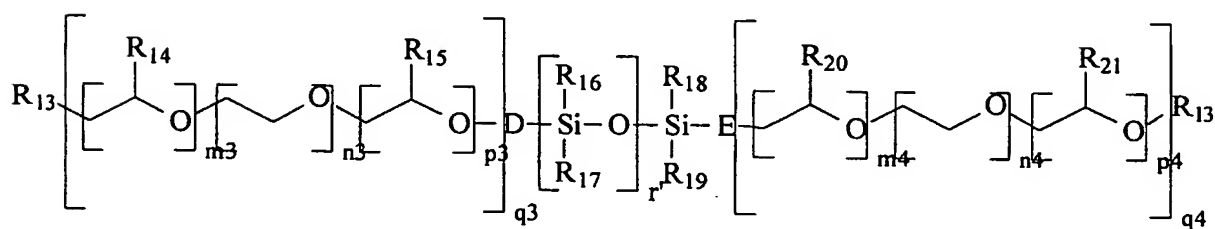


5 dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-, benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 10 - A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 15 - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIc) :

20



dans laquelle :

- 25 - m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

- $q_3$  et  $q_4$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  et  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ,
  - $r'$  représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
  - $R_{13}$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- d) de 0 % à 50 %, préférentiellement de 0 % à 10 % et très préférentiellement de 0 % à 5 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou leurs mélanges, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl] ou leurs mélanges, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés ou leurs mélanges, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le

chlorure ou sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges,

- 5 e) de 0 % à 5 %, préférentiellement de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol ou le sucre,
- 10 le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100%,

et en ce qu'il a une viscosité intrinsèque inférieure ou égale à 100 ml/g déterminée selon la méthode dite « méthode de visco. Intrinsèque ».

- 15 19- Agent d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18 caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère sous sa forme acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente
- 20 ou disposant d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la
- 25 cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

30

- 20- Agent d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse selon la revendication 19 caractérisé en ce que ledit copolymère issu de la réaction de



copolymérisation peut éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques par un ou plusieurs solvants polaires appartenant au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

21- Procédé de broyage de matières minérales en suspension aqueuse consistant à affiner en particules très fines une suspension aqueuse de ces matériaux minéraux caractérisé en ce que l'on utilise, comme agent d'aide au broyage avant et/ou pendant l'étape de broyage, 0,05 % à 10 % en poids sec, par rapport au poids sec de matières minérales, du copolymère selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, et en ce que l'on utilise éventuellement au moins un autre dispersant ou agent d'aide au broyage avant et/ou pendant l'étape de broyage.

22- Procédé de broyage en suspension aqueuse selon la revendication 21 caractérisé en ce que cet autre dispersant ou agent d'aide au broyage est choisi parmi les dispersants ou agents d'aide au broyage tels que les homopolymères ou copolymères de l'acide acrylique sous leurs formes acides, ou partiellement ou totalement neutralisées par un ou plusieurs agents de neutralisation ou choisi parmi les dispersants ou agents d'aide au broyage tels que les donneurs d'ions  $H_3O^+$  choisis préférentiellement parmi l'acide phosphorique et/ou ses sels avec des bases mono et/ou divalentes telles que la soude ou la chaux.

23- Procédé de broyage en suspension aqueuse selon la revendication 22 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 1,0 %, en poids sec par rapport au poids sec de substances minérales, dudit autre dispersant ou agent d'aide au broyage.

24- Procédé de broyage en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 21 à 23 caractérisé en ce que la température au cours de l'étape de

broyage et pour toutes les variantes du procédé de broyage selon l'invention est comprise entre 15°C et 150°C, préférentiellement entre 50°C et 105°C et très préférentiellement entre 60°C et 98°C.

5

25- Procédé de broyage en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 21 à 24 caractérisé en ce que pour des matières minérales contenant du carbonate, le pH au cours de l'étape de broyage est compris entre 6 et 13, préférentiellement entre 7,5 et 12 et très préférentiellement entre 8 et 10.

10

26- Procédé de broyage en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 21 à 24 caractérisé en ce que pour des matières minérales ne contenant pas de carbonate, le pH au cours de l'étape de broyage est compris entre 2 et 13, préférentiellement entre 7,5 et 12 et très préférentiellement entre 8 et 10.

15

27- Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 au domaine du papier, de la peinture et des matières plastiques.

20

28- Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 avant ou après séchage ou re-dispersion après séchage dans le domaine du papier, de la peinture et après séchage dans le domaine des matières plastiques.

25

29- Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans un procédé de séchage après broyage.

30

30- Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des

revendications 27 à 29 dans le domaine papetier et plus particulièrement utilisation pour le couchage du papier et/ou le traitement de surface du papier.

- 5 31- Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 27 à 29 dans le domaine papetier et plus particulièrement utilisation comme charge de masse directe lors de la fabrication des feuilles de papier, carton ou analogue ou comme charge de masse indirecte lors de la fabrication des feuilles de papier, carton ou analogue mettant en œuvre un recyclage des cassés de couché.
- 10 32- Feuilles de papier ou carton contenant la suspension aqueuse de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
- 15 33- Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 27 à 29 dans le domaine des matières plastiques tel que les polyoléfines comme les basses densités (LLDPE) et haute densité (HMW-HDPE), ou les membranes respirables, ou encore tel que les chlorures de polyvinyle (PVC) et plus particulièrement dans le domaine des PVC comme PVC rigides ou flexibles.
- 20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No  
PCT/IB 03/05063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F220/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 766 107 A (PLUSS STAUFFER AG) 22 January 1999 (1999-01-22) the whole document	1-33
A	FR 2 810 261 A (COATEX SA) 21 December 2001 (2001-12-21) the whole document	1-33

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 2004

Date of mailing of the international search report

12/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/IB 03/05063

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2766107	A	22-01-1999	FR 2766107 A1	22-01-1999
			AU 747463 B2	16-05-2002
			AU 7730498 A	28-01-1999
			BR 9803713 A	07-12-1999
			CA 2240859 A1	18-01-1999
			CN 1211654 A ,B	24-03-1999
			CZ 9802241 A3	17-02-1999
			EP 0892111 A1	20-01-1999
			HU 9801624 A2	28-07-1999
			ID 20601 A	21-01-1999
			JP 11116238 A	27-04-1999
			NO 983310 A	19-01-1999
			NZ 331003 A	29-11-1999
			PL 327527 A1	01-02-1999
			SK 96998 A3	14-02-2000
			TR 9801401 A2	21-02-2000
			US 6057398 A	02-05-2000
			US 6414074 B1	02-07-2002
			ZA 9806372 A	19-04-1999
FR 2810261	A	21-12-2001	FR 2810261 A1	21-12-2001
			AU 6762701 A	24-12-2001
			BR 0111616 A	18-03-2003
			CA 2410518 A1	20-12-2001
			EP 1294476 A1	26-03-2003
			WO 0196007 A1	20-12-2001
			NO 20025809 A	22-01-2003

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/IB 03/05063

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08F220/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 766 107 A (PLUSS STAUFFER AG) 22 janvier 1999 (1999-01-22) le document en entier ----	1-33
A	FR 2 810 261 A (COATEX SA) 21 décembre 2001 (2001-12-21) le document en entier -----	1-33

☐

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 janvier 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rouault, Y

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/IB 03/05063

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2766107 A	22-01-1999	FR 2766107 A1	22-01-1999
		AU 747463 B2	16-05-2002
		AU 7730498 A	28-01-1999
		BR 9803713 A	07-12-1999
		CA 2240859 A1	18-01-1999
		CN 1211654 A ,B	24-03-1999
		CZ 9802241 A3	17-02-1999
		EP 0892111 A1	20-01-1999
		HU 9801624 A2	28-07-1999
		ID 20601 A	21-01-1999
		JP 11116238 A	27-04-1999
		NO 983310 A	19-01-1999
		NZ 331003 A	29-11-1999
		PL 327527 A1	01-02-1999
		SK 96998 A3	14-02-2000
		TR 9801401 A2	21-02-2000
		US 6057398 A	02-05-2000
		US 6414074 B1	02-07-2002
		ZA 9806372 A	19-04-1999
FR 2810261 A	21-12-2001	FR 2810261 A1	21-12-2001
		AU 6762701 A	24-12-2001
		BR 0111616 A	18-03-2003
		CA 2410518 A1	20-12-2001
		EP 1294476 A1	26-03-2003
		WO 0196007 A1	20-12-2001
		NO 20025809 A	22-01-2003